



Ségrégation interfaciale dans les métaux

Frédéric Christien

► To cite this version:

Frédéric Christien. Ségrégation interfaciale dans les métaux. Matériaux. Université de Nantes, 2013. tel-00912930v2

HAL Id: tel-00912930

<https://theses.hal.science/tel-00912930v2>

Submitted on 17 Dec 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ségrégation interfaciale dans les métaux

Frédéric CHRISTIEN

Ecole polytechnique de l'université de Nantes, Institut des matériaux Jean Rouxel

Habilitation à diriger des recherches

soutenue le : 30 octobre 2013

devant le jury constitué de :

Pr. Yves Bréchet, INP Grenoble (rapporteur)

Pr. Christophe Girardeaux, Aix-Marseille Université (rapporteur)

Pr. Krzysztof Wolski, Ecole des Mines de Saint-Etienne (rapporteur)

Pr. Alain Lafond, Université de Nantes (président)

Pr. René Le Gall, Université de Nantes (examineur)

Sommaire

Bibliographie	2
I. La ségrégation interfaciale	3
II. Microanalyses à sondes électronique et ionique	25
 Nouvelles méthodes expérimentales pour la quantification de la ségrégation interfaciale.....	40
I. Introduction.....	41
II. Analyse quantitative de la ségrégation interfaciale par microanalyse X à dispersion de longueur d'onde (WDS)	43
III. Analyse quantitative de la ségrégation interfaciale par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)	66
IV. Etude comparative de la ségrégation intergranulaire d'équilibre dans le système Ni-S par spectroscopie Auger, WDS et SIMS.	78
V. Conclusion	83
 Aspects cinétiques de la ségrégation hors d'équilibre. Importance des défauts ponctuels et des courts-circuits de diffusion.....	85
I. Contribution de la diffusion intergranulaire à la cinétique de ségrégation superficielle du phosphore dans un acier martensitique.....	86
II. Ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel en cours de déformation plastique à chaud.....	95
 Autres activités de recherche depuis 2001	113
I. Modélisation en dynamique d'amas de la précipitation et de l'agglomération des défauts ponctuels dans les métaux irradiés.....	114
II. Mesure de l'interdiffusion à l'échelle submicronique.....	116
III. Analyse quantitative de films nanométriques « sandwichs »	120
IV. Brasage de l'aluminium par le gallium	122
V. Etude des transformations structurales massives dans les métaux par diffraction de neutrons	126
 Projet de recherche	128
 Références bibliographiques.....	133

Bibliographie

I. La ségrégation interfaciale

La ségrégation désigne de manière générale des écarts locaux à la concentration nominale d'un soluté dans un solvant. On appelle ségrégation « interfaciale » le regroupement d'atomes de solutés sur les interfaces d'un matériau (Figure 1) : surfaces, joints de grains, joints interphases... La ségrégation dont il est question ici peut aussi concerner d'autres défauts étendus des matériaux cristallins, en particulier les dislocations. Les « atmosphères de Cottrell » sont un exemple bien connu de « ségrégation » sur les dislocations [1].

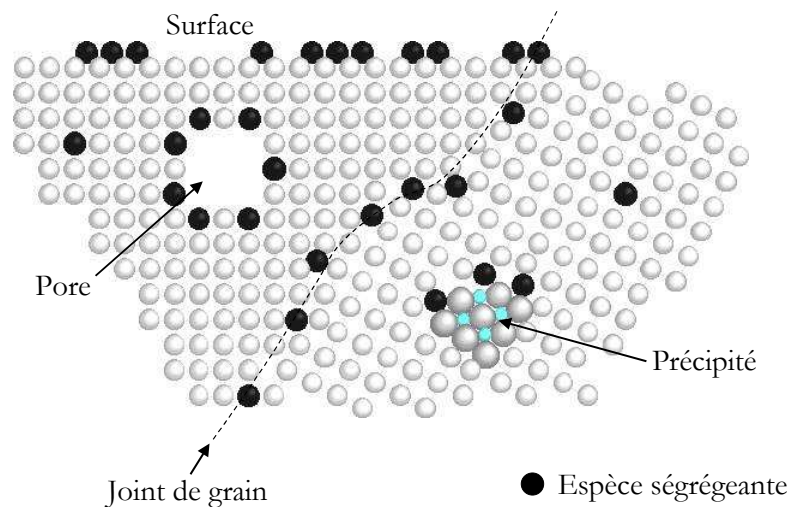


Figure 1 : Ségrégation sur différents types d'interfaces.

Considérons le cas simple d'un système binaire (un solvant et un soluté) constitué d'un cristal limité par une interface. La ségrégation du soluté dans l'interface se produira si elle s'accompagne d'une diminution de l'enthalpie libre du système. Par « système », on entend ici l'ensemble constitué par le « volume » d'une part et « l'interface » d'autre part. Cependant, l'enthalpie libre du volume ne varie pas au cours du processus de ségrégation, car sa composition reste (quasiment) constante. En d'autres termes, c'est l'enthalpie libre de la seule interface (qu'on appelle souvent, mais de façon abusive, « énergie d'interface ») qui détermine la force motrice de ségrégation. La ségrégation sera donc d'autant plus stable qu'elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie d'interface plus élevée. Il convient de bien distinguer le phénomène que l'on s'attache à décrire ici, la ségrégation, d'un autre phénomène très courant en métallurgie, la précipitation. Les deux principales différences sont les suivantes :

1. La ségrégation interfaciale ne conduit pas à la formation d'une phase secondaire. Elle désigne simplement un changement de composition de l'interface.

2. Elle peut se produire même si la concentration de soluté en volume est inférieure à la limite de solubilité.

Dans les métaux usuels (fer, cuivre, nickel...) et leur alliage (aciers, laitons, superalliages...), on peut observer la ségrégation superficielle ou intergranulaire de certaines espèces même lorsqu'elles ne sont présentes qu'à l'état de traces. C'est par exemple le cas du soufre et du phosphore. Dans le système Ni-S en particulier, on peut observer des facteurs d'enrichissement en soufre entre le joint de grain et le volume de l'ordre de 10^5 à 10^6 . En d'autres termes, il est possible de « saturer » le joint de grain en soufre pour des concentrations volumiques de moins de 1 ppm !

Aux plans pratique et industriel, la principale conséquence de la ségrégation est l'affaiblissement de la cohésion interfaciale, avec les effets catastrophiques qui peuvent en découler. Par exemple, la ségrégation intergranulaire du phosphore augmente la température de transition ductile-fragile des aciers de façon spectaculaire, surtout pour des aciers à haute limite élastique [2, 3, 4]. Cet aspect revêt une importance particulière dans l'industrie nucléaire, où le suivi scrupuleux de l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux en cours de service est capital :

1. Les aciers de cuve des plus anciennes centrales contiennent des teneurs assez élevées de cuivre (qui, peu soluble dans le fer α , précipite de façon très dispersée et durcit le matériau en cours de fonctionnement) et d'espèces métalloïdes (soufre, phosphore, voire arsenic ou antimoine, qui ségrègent au joint de grain).
2. Les conditions thermiques - maintien très long (~50 ans) à température « intermédiaire » (~300°C) - sont particulièrement propices aux deux phénomènes mentionnés précédemment (précipitation durcissante du cuivre et ségrégation intergranulaire des métalloïdes).
3. Les surconcentrations de défauts ponctuels liées à l'irradiation par les neutrons favorisent également le durcissement par agglomération et accélèrent la cinétique des phénomènes métallurgiques (ségrégation et précipitation).

On peut citer également en exemple les effets spectaculaires et parfois dévastateurs de la fissuration à chaud dans les alliages de nickel. Conséquence directe de la ségrégation intergranulaire du soufre, elle rend pratiquement impossible le travail du métal dans la gamme 500°C-900°C, ce qui complique singulièrement la mise en œuvre (soudage, mise en forme...) et, pour les matériaux fonctionnant à haute température, augmente le risque d'avarie en service. Les solutions proposées actuellement, notamment dans le domaine de l'aéronautique, sont parfois spectaculaires :

1. Abaisser la teneur en soufre à des niveaux de l'ordre de 0.1 ppm, au prix de longs et coûteux recuits sous hydrogène.

2. Utiliser des matériaux monocristallins, dans lesquels la ségrégation intergranulaire est impossible puisqu'il n'y a pas de joint de grain (précisons cependant que la raison première du développement des superalliages monocristallins dans l'aéronautique, n'est pas liée à la ségrégation du soufre, mais plutôt aux propriétés de fluage).

Pour clore cette introduction sur une touche optimiste, signalons que la ségrégation n'est pas toujours, malgré ce qui est écrit plus haut, synonyme de catastrophe absolue. Citons 2 exemples :

1. Les phases intermétalliques de type Ni_3Al présentent une certaine fragilité intergranulaire « intrinsèque » liée à leur propriétés céramiques. L'ajout de bore à hauteur de quelques centaines de ppm permet de supprimer cette fragilité : à température ambiante, le mode de rupture devient ductile-transgranulaire et l'allongement atteint 50%. Cet effet bénéfique du bore est lié à sa ségrégation au joint de grain [5, 6].
2. L'ajout de phosphore, un élément pourtant fragilisant, peut dans certaines conditions améliorer la ductilité des alliages de nickel. Ce phénomène, étonnant de prime abord, a été mis en évidence au laboratoire par R. Le Gall en 2002 [7]. Son origine réside dans une ségrégation compétitive entre le soufre et le phosphore. Sans ajout de phosphore, c'est le soufre, inévitablement présent dans le matériau à hauteur de quelques ppm, qui ségrège au joint de grain. En ajoutant du phosphore à l'alliage, on favorise la ségrégation de cet élément au détriment de celle du soufre et on restaure ainsi, partiellement, la cohésion intergranulaire.

I.1. Aspects thermodynamiques de la ségrégation interfaciale

C'est à McLean et Guttman que l'on doit la première formalisation thermodynamique de la ségrégation [8]. Plus récemment, du Plessis [9] a proposé un autre modèle permettant de rendre compte de la ségrégation interfaciale dans le cas d'un soluté en position substitutionnelle. L'approche de du Plessis est fondée sur la minimisation de l'énergie d'interface. C'est sa démarche que nous allons suivre ici. Considérons un système de m constituants (de $i = 1$ à m) comprenant un volume semi-infini et une interface (Figure 2).

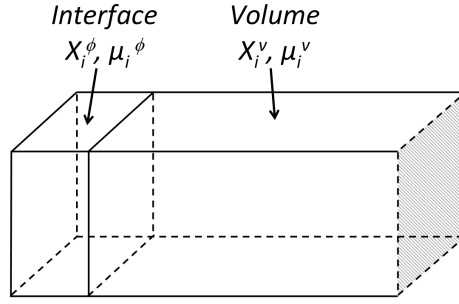


Figure 2 : Volume semi-infini et interface. X et μ désignent respectivement la fraction atomique et le potentiel chimique du soluté « i ». Dans l'approche de du Plessis, l'interface et le volume sont considérées comme deux phases distinctes.

L'enthalpie libre du système s'écrit :

$$G = G_v + \sum_{i=1}^m X_i^\phi (\mu_i^\phi - \mu_i^v) \quad (1)$$

avec : G_v l'enthalpie libre du système s'il n'y avait pas d'interface,
 X_i^ϕ la fraction atomique de l'espèce i dans l'interface,
 μ_i^ϕ le potentiel chimique de l'espèce i dans l'interface,
 μ_i^v le potentiel chimique de l'espèce i dans le volume.

L'énergie γ de l'interface est donnée par :

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^m X_i^\phi (\mu_i^\phi - \mu_i^v)}{\omega} \quad (2)$$

avec : ω la surface molaire en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

A l'équilibre, le terme G_v est indépendant de la composition de l'interface et l'équilibre s'écrit alors :

$$\frac{\partial G}{\partial X_i^\phi} = \frac{\partial \gamma}{\partial X_i^\phi} = 0 \quad \forall i \quad (3)$$

La force motrice de la ségrégation a donc pour origine, dans l'approche de du Plessis, la *minimisation de l'énergie d'interface*. Nous allons considérer dans ce qui suit le cas d'un système binaire dans lequel le soluté est en position substitutionnelle. L'équation (3) s'écrit :

$$\mu^\phi - \mu^v - \mu_M^\phi + \mu_M^v = 0 \quad (4)$$

avec : μ^ϕ le potentiel chimique du soluté dans l'interface,
 μ^v le potentiel chimique du soluté dans le volume,
 μ_M^ϕ le potentiel chimique du métal solvant dans l'interface,
 μ_M^v le potentiel chimique du métal solvant dans le volume.

Dans l'hypothèse de la solution idéale, les potentiels chimiques respectifs du soluté et du métal solvant s'écrivent :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln X \quad (5)$$

$$\mu_M = \mu_M^0 + RT \ln X_M \quad (6)$$

avec : R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),
 T la température absolue (K),
 X la fraction atomique de soluté,
 X_M la fraction atomique de métal solvant.

L'équation (4) devient dans ce cas :

$$\frac{X^\phi}{1 - X^\phi} = \frac{X^v}{1 - X^v} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (7)$$

avec : $\Delta G = -\mu^{0\phi} + \mu^{0v} + \mu_M^{0\phi} - \mu_M^{0v} \quad (8)$

X^ϕ est la fraction atomique de soluté dans l'interface. X^v est la fraction atomique de soluté dans le volume. ΔG est appelée enthalpie libre de ségrégation. Cette grandeur est négative et mesure la force motrice de la ségrégation ou, en d'autres termes, la stabilité du soluté dans l'interface. Cette force motrice, qui dépend uniquement du couple soluté-solvant ainsi que du type d'interface concerné, a principalement deux origines [10, 11] :

1. Une origine mécanique : prenons le cas d'un atome de soluté de rayon très supérieur à celui du solvant qui l'accueille. On peut imaginer que la présence d'un tel atome dans le cristal s'accompagne d'une déformation élastique importante du réseau cristallin. Dit autrement, on a affaire à un solvant peu « accueillant » et le potentiel chimique standard du soluté dans

le volume (μ^{0v}) est faiblement positif. Admettons de plus que, pour des raisons de structure, les déformations élastiques autour d'un atome de soluté situé dans l'interface soient faibles. Le terme $\mu^{0\phi}$, qui mesure en quelque sorte « l'hospitalité » de l'interface pour les atomes de soluté, sera alors fortement positif. Au final, cela donnera un terme ΔG très négatif ou, en d'autres termes, une forte tendance à la ségrégation. Précisons qu'il faudrait aussi pour être complet, inclure dans notre raisonnement les possibles effets élastiques sur le solvant (terme $\mu_M^{0\phi} - \mu_M^{0v}$).

2. Une origine chimique : l'état de liaison chimique du soluté et du solvant change lorsqu'il passe du volume à l'interface (nombre de premiers voisins différents, liaisons « pendantes »...). Là aussi, cela va se traduire par des variations de leur potentiel chimique standard et, potentiellement, une enthalpie libre de ségrégation non nulle.

Il est fréquent que, compte tenu de la différence de rayon atomique entre le solvant et le soluté, la fraction atomique maximale X_{\max}^{ϕ} de soluté dans l'interface soit inférieure à 1. Dans ce cas, le potentiel chimique du solvant dans l'interface s'écrit [12] :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{X^{\phi}}{X_{\max}^{\phi}} \quad (9)$$

L'équation (7) devient alors :

$$\frac{X^{\phi}}{X_{\max}^{\phi} - X^{\phi}} = \frac{X^v}{1 - X^v} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (10)$$

ou :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{X^v}{1 - X^v} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (11)$$

Le rapport $\theta = X^{\phi} / X_{\max}^{\phi}$ est parfois appelé « taux de recouvrement ».

Il convient de remarquer que les équations (7), (10) et (11) ont été établies dans l'hypothèse de la solution idéale. D'autres expressions, qui sortent du cadre de ce mémoire, sont proposées dans la littérature pour des solutions non-idéales (voir par exemple [13]).

Considérons à titre d'exemple le système nickel-soufre, dont il sera beaucoup question dans ce mémoire. Nous avons tracé sur la figure 3 l'évolution de la concentration superficielle et intergranulaire de soufre à l'équilibre en fonction de la température en considérant deux

concentrations volumiques de soufre différentes ($X^v = 1$ ppm et $X^v = 10$ ppm atomiques) et les paramètres thermodynamiques suivants :

$$\begin{cases} \Delta G_s = -152 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ X_{\text{max}}^s = 0.44 \end{cases} \quad \text{en surface [14, 15]} \quad (12)$$

$$\begin{cases} \Delta G_{JdG} = -98 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ X_{\text{max}}^{JdG} = 0.44 \end{cases} \quad \text{au joint de grain [15]} \quad (13)$$

La valeur de 0.44 pour X_{max}^{JdG} a été suggérée par Larère [15]. Nous la retenons ici à titre d'exemple puisque c'est la seule disponible dans la littérature. Comme nous le verrons plus loin dans ce mémoire, nos mesures semblent cependant montrer qu'elle est largement sous-estimée.

On peut noter sur la figure 3 l'extrême stabilité du soufre à la surface du nickel, y compris à très haute température et pour des concentrations volumiques très faibles (1 ppm atomique).

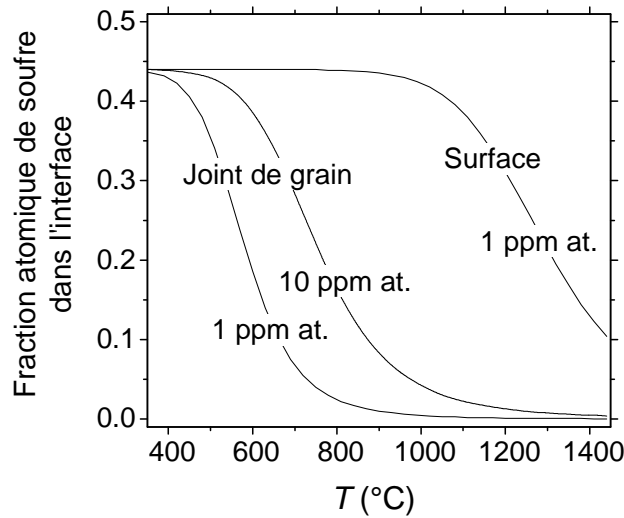


Figure 3 : Courbes de ségrégation d'équilibre du soufre dans le nickel en surface et au joint de grain du nickel calculées à l'aide de l'équation (10) et des paramètres thermodynamiques des équations (12) et (13). Pour le joint de grain, on a considéré deux concentrations volumiques de soufre (1 et 10 ppm atomiques).

I.2. Aspects cinétiques de la ségrégation interfaciale

Considérons le cas d'un système binaire dans lequel la fraction atomique de soluté à l'instant initial est homogène en volume. L'évolution de X^ϕ en fonction du temps s'écrit (modèle cinétique de McLean [16]) :

$$X^\phi(t) = X_0^\phi + X_\infty^\phi \times (1 - \exp(s^2)) \times \text{erf}(s) \quad (14)$$

$$\text{où : } s = k \frac{\sqrt{Dt}}{\delta} \frac{X^\nu}{X_\infty^\phi}$$

avec : k une constante égale à 1 dans le cas d'une surface et à 2 dans le cas d'un joint de grain,

D le coefficient de diffusion du soluté,

δ l'épaisseur de l'interface,

X_0^ϕ le taux de ségrégation à $t = 0$,

X_∞^ϕ le taux de ségrégation à l'équilibre thermodynamique.

Pour des temps suffisamment petits, c'est-à-dire lorsque X^ϕ est loin de sa valeur d'équilibre, l'équation (14) devient:

$$X^\phi(t) = X_0^\phi + \frac{2kX^\nu}{\delta} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (15)$$

Pour que l'équation (15) soit homogène, il convient d'exprimer X^ν en fraction, atomique par exemple. Le résultat X^ϕ est alors aussi une fraction atomique (ou fraction de monocouche). Mais on peut également exprimer X^ν comme une « concentration » au sens strict du terme, exprimée par exemple en atomes.cm⁻³ ou en g.cm⁻³. Dans ce cas, l'équation (15) devient :

$$X^\phi(t) = X_0^\phi + 2kX^\nu \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (16)$$

où le résultat X^ϕ est une « concentration » de surface, exprimée en atomes.cm⁻² ou en g.cm⁻².

L'équation (15) est bien adaptée pour traiter des données cinétiques de ségrégation obtenues par exemple par spectroscopie Auger, technique dont les résultats s'expriment en fraction de monocouches. En revanche, l'équation (16) convient mieux au traitement de mesures cinétiques

obtenues par « WDS » ou « NanoSIMS », techniques dont les résultats s'expriment en « concentrations » de surface (atomes.cm⁻² ou g.cm⁻²), comme nous le verrons plus tard.

Il convient de remarquer également que l'utilisation de l'équation (15) pour exprimer la cinétique de ségrégation nécessite de faire une hypothèse sur l'épaisseur de l'interface δ , généralement très mal connue. Notre préférence va donc à l'équation (16).

Prenons à nouveau comme exemple la ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel. Le coefficient de diffusion du soufre dans le nickel est donné par [17] :

$$D = 1.4 \exp\left(-\frac{218600}{8.314 \times T}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (17)$$

Considérons du nickel contenant 10 ppm atomiques de soufre en volume. A 550°C, d'après l'équation (10), la concentration intergranulaire de soufre à l'équilibre thermodynamique est de 0.415 ($\Delta G = -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $X_{\text{max}}^{\text{JdG}} = 0.44$). La cinétique de ségrégation intergranulaire est donnée figure 4. X^ϕ est exprimée en fraction atomique (fraction de monocouche) sur l'échelle de gauche (Eq. (15)) et en concentration (ng.cm⁻²) (Eq. (16)) sur l'échelle de droite. Nous avons admis ici que le joint de grain est « équivalent » à un plan (110) du nickel, et que son « épaisseur » est donc : $\delta = 0.124 \text{ nm}$ (distance entre 2 plans (110)).

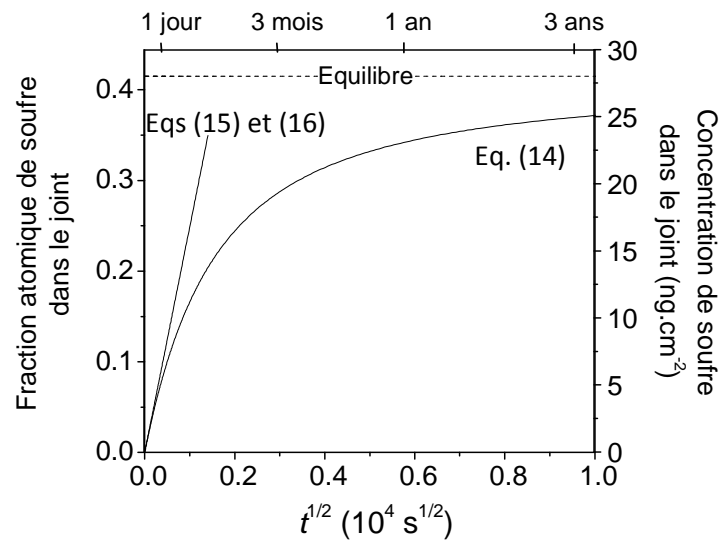


Figure 4 : Cinétique de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel à 550°C. La concentration de soufre en volume est de 10 ppm atomiques. Modèle analytique de McLean. La ségrégation est exprimée sur l'échelle de gauche par une fraction atomique de soufre dans le joint (fraction de monocouche) et sur l'échelle de droite par une concentration (masse de soufre par unité de surface, ng.cm⁻²). Les paramètres thermodynamiques utilisés pour le calcul sont ceux de Larère (Eq. (13)).

I.3. Le modèle de Darken- du Plessis

Le modèle cinétique de McLean présenté plus haut, bien que fort utile, est limité à des situations très simples (en particulier, conditions isothermes et homogénéité du matériau) et qui ne reflètent pas toujours la réalité du laboratoire, et encore moins celle de l'industrie métallurgique (mise en forme, soudage...). Pour calculer des cinétiques de ségrégation dans des situations « réelles », l'approche analytique ne suffit pas toujours et on doit avoir recours à des modèles numériques. Nous présentons ici l'un d'entre eux, que nous avons baptisé le modèle de « Darken - du Plessis ». Proposé par J. du Plessis et G. N. van Wyk en 1989 [18], il est fondé en réalité sur une idée bien antérieure (Darken, 1949 [19]) selon laquelle les flux d'atomes sont engendrés par les gradients de potentiels chimiques. Cette approche, plus générale que celle de Fick (1855), permet de comprendre que les flux d'atomes peuvent, dans certaines situations, « remonter » les gradients de concentrations, ce qui est contraire à la première équation de Fick. En métallurgie, on rencontre fréquemment ce phénomène, parfois désigné par l'expression anglaise « uphill diffusion ». C'est le cas en particulier dès qu'on a un matériau polyphasé. Lors du recuit d'un acier duplex par exemple, là où l'approche de Fick prédirait une homogénéisation progressive du matériau, celle de Darken permet d'expliquer pourquoi le carbone quitte inexorablement la ferrite pour l'austénite.

L'idée de J. du Plessis et G. N. van Wyk est de considérer une interface comme une « phase » à part entière et distincte de l'autre « phase », constitué par le « volume » (Figure 2). Une fois posée cette hypothèse, on peut alors appliquer la démarche de Darken, moyennant de savoir exprimer le potentiel chimique du ou des solutés dans les deux « phases ».

Nous rappelons ici brièvement les principales équations du modèle de Darken - du Plessis. Elles peuvent être résolues facilement en utilisant par exemple la technique des différences finies à une dimension schématisée sur la figure 5. On s'intéresse ici au cas simple d'un système binaire (un seul soluté). L'évolution temporelle du profil de concentration du soluté dans le volume est régie simplement par la 2^{ème} équation de Fick :

$$\frac{\partial X^v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X^v}{\partial x^2} \quad (18)$$

Quant à la concentration dans l'interface, son évolution est donnée par :

$$\frac{\partial X^\phi}{\partial t} = \frac{kDX_1^v}{RT\delta^2} \Delta\mu \quad (19)$$

où X_1^v est la concentration de soluté dans le volume en contact immédiat avec l'interface (cellule « 1 » sur la figure 5) et $\Delta\mu$ est le gradient de potentiel chimique du soluté entre l'interface et la cellule « 1 » :

$$\Delta\mu = -\Delta G - RT \ln \frac{\theta(1 - X_1^v)}{X_1^v(1 - \theta)} \quad (20)$$

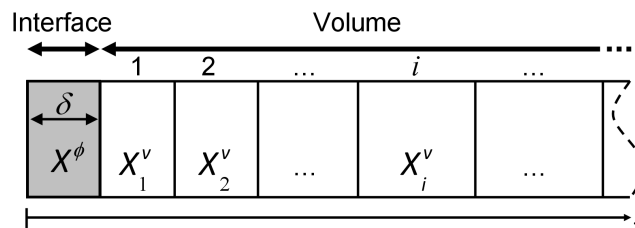


Figure 5 : Principe de résolution des équations de Darken - du Plessis par la technique des différences finies à une dimension.

La figure 6 montre la cinétique de ségrégation calculée à l'aide du modèle de Darken - du Plessis dans le même cas que celui de la figure 4 (ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel à $T = 550^\circ\text{C}$). On observe que la cinétique de McLean « simplifiée » (Eqs (15) et (16)) est très proche de celle de Darken - du Plessis. En revanche, la cinétique de McLean « complète » (Eq. (14)) tend vers l'équilibre de façon excessivement lente.

Le modèle de Darken - du Plessis a été mis à profit pour traiter des cinétiques de ségrégation interfaciale dans un grand nombre de situations plus ou moins complexes dont la description détaillée sort du cadre de ce mémoire : concentration initiale de soluté non homogène dans le volume [20], conditions non-isothermes [21, 22], interactions soluté-solvant ou soluté-soluté [23, 24], cas d'un joint interphase [24], ségrégation superficielle en cours de bombardement ionique [25]...

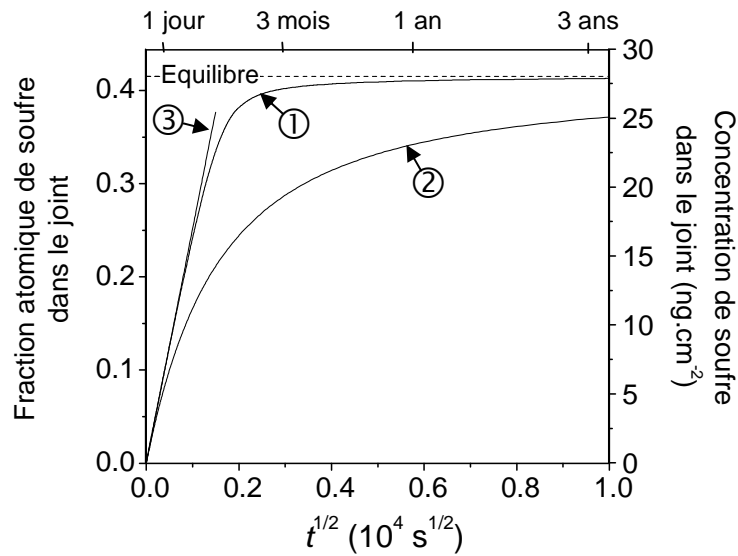


Figure 6 : Cinétique de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel à 550°C. ① : modèle numérique de Darken - du Plessis, ② et ③ : modèle analytique de McLean (voir Figure 4). La concentration de soufre en volume est de 10 ppm atomiques. Les paramètres thermodynamiques utilisés pour le calcul sont ceux de Larère (Eq. (13)).

I.4. Les techniques de mesure

Les premiers travaux expérimentaux consacrés à l'étude de la ségrégation interfaciale par des techniques spectroscopiques directes remontent à une cinquantaine d'années environ (~1960). Nous nous contenterons dans ce paragraphe de mentionner les principales techniques utilisées actuellement, sans en donner de description « théorique », mais en donnant leurs principales caractéristiques, en se plaçant du point de vue de l'utilisateur. Pour une description plus détaillée et plus exhaustive, le lecteur pourra se reporter aux références suivantes [13, 26, 27]. Nous avons retenu ici cinq techniques :

- La spectroscopie d'électrons Auger (AES : Auger Electron Spectroscopy). C'est la technique « reine » dans le monde de la ségrégation interfaciale. L'immense majorité des mesures de ségrégation publiées dans la littérature au cours des 50 dernières années ont été obtenues par spectroscopie Auger. Pour une description détaillée, le lecteur pourra se reporter par exemple à la référence [28].
- La microscopie électronique en transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy) couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) (voir par exemple [29, 30])

- La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS : Secondary Ions Mass Spectrometry) (voir par exemple [31, 32]). Nous n'avons pas identifié dans la littérature antérieure à 2011 de véritable application quantitative de cette technique à la ségrégation interfaciale. Le développement d'une procédure de quantification de la ségrégation intergranulaire par NanoSIMS a été l'objet principal de mon congé pour recherche à l'université d'Oxford en 2010-2011. Nous y reviendrons plus loin.
- La sonde atomique tomographique (APT : Atom Probe Tomography) (voir par exemple [33, 34]).
- La spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy). L'application de cette technique « ancienne » (~1950) à la mesure de ségrégations interfaciales a été développée depuis quelques années dans notre laboratoire. Nous l'avons intégrée dans cette revue bibliographique, même si, en-dehors des murs de notre laboratoire (et de quelques autres ?), elle est encore considérée, à n'en pas douter, comme « exotique », voire « suspecte ». Puisse ce mémoire contribuer à la mieux faire connaître.

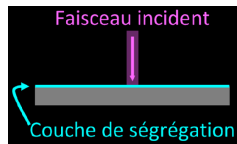
Le tableau 1 présente les principales caractéristiques physiques des cinq techniques retenues. La ligne « Analyse en surface » mentionne la possibilité d'analyser une couche de ségrégation située à la surface de l'échantillon, qu'il s'agisse de ségrégation superficielle à proprement parler, ou de ségrégation intergranulaire observée sur une surface rompue. La ligne « Analyse en coupe » correspond à une configuration d'analyse dans laquelle la couche de ségrégation est « prise en sandwich » dans le volume du matériau.

Les principales performances des cinq techniques sont comparées dans le tableau 2. Il s'agit d'une vision subjective, construite au cours du temps à partir d'expériences pratiques personnelles (AES, WDS, SIMS, APT) ou de travaux issus de la littérature (TEM+EDS).

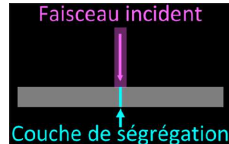
Tableau 1: Caractéristiques physiques des principales techniques de mesure de la ségrégation interfaciale.

	AES	TEM+EDS	SIMS		APT	WDS
Faisceau incident	Electrons - ~3 à 10 kV	Electrons - ~100 kV	Ions (Cs^+ , O_2^- ...) - ~10 kV		Aucun	Electrons - ~3 à 20 kV
« Particules » détectées	Electrons Auger	Rayons X	Ions secondaires		Ions	Rayons X
Technique de tri	Tri en énergie cinétique Déviation électrostatique	Tri en énergie Diode	Tri en rapport masse / charge			Tri en longueur d'onde Monochromateur mobile
			Temps de vol	Déviatiion magnétique	Temps de vol	
Résolution spectrale	Correcte	Correcte	Médiocre	Bonne	Médiocre	Bonne
Risque de superposition de pics	Faible	Raisonnable	Assez élevé	Faible	Assez élevé	Faible
Résolution en profondeur	~1 à 5 nm	~50 nm (épaisseur de l'échantillon)	Monocouche		Atome	~100 nm à 1 μm
Résolution latérale	~20 nm	<~1 nm	~100 nm		Atome	~100 nm à 1 μm
Analyse en surface (1)	oui	non	oui (voir par exemple [35])		--	oui
Analyse en coupe (2)	non	oui	oui (voir par exemple [31])		--	à développer
Analyse en 3D	non	non	non, sauf procédure spécifique		oui	non

(1) Analyse en surface



(2) Analyse en coupe



- AES : Auger Electron Spectroscopy
- APT : Atom Probe Tomography
- EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
- SIMS : Secondary Ion Mass Spectrometry
- TEM : Transmission Electron Microscopy
- WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy

Tableau 2: Performances comparées des principales techniques de mesure de la ségrégation interfaciale.

	AES	TEM+EDS	SIMS	APT	WDS
Analyse qualitative	Oui (spectre complet)	Oui (spectre complet)	Temps de vol : oui Magnétique : non	Oui	Non (1 seul élément analysé)
Analyse quantitative	« Oui »	« Oui »	« Oui »	« Oui » ??	Oui
Eléments accessibles	A partir du lithium	A partir du bore ?	Tous	Tous	A partir du béryllium ?
Sensibilité	Bonne	Bonne	Excellente	Excellente	Bonne
L'analyse des interfaces internes nécessite-t-elle une rupture ?	Oui (rupture <u>in-situ</u>)	Non	Non	Non	Oui (rupture <u>ex-situ</u>)
Préparation d'échantillon	Difficile	Difficile	Facile	Très difficile	Facile
Statistique	Bonne	Bonne	Bonne	Très mauvaise (une seule interface par éch°)	Bonne
Artefacts liés au faisceau primaire	Non	Oui	« Non »	--	Non
Une concentration élevée (>~1000 ppm) de soluté dans le volume est-elle gênante ?	Non	Non	Oui	Non	Oui
Durée de formation requise sur l'instrument	Quelques jours	Quelques semaines ??	Quelques jours	Quelques jours	Une journée
Prix	~ 1 M€	~ 3 M€ ?	~ 1 M€	~ 2 ME ?	MEB fort courant : ~0.40 M€ WDS : ~0.15 M€ 0.55 M€

I.5. La ségrégation hors d'équilibre

L'expression « ségrégation hors d'équilibre » est de notre point de vue tronquée et peut prêter à confusion. Elle désigne en réalité la « ségrégation dans les matériaux hors d'équilibre ». Ces matériaux sont caractérisés par une concentration élevée de défauts (défauts ponctuels, dislocations, interfaces). Ils ont vocation à évoluer au cours du temps, dans le sens d'une diminution de la concentration de défauts, pour se rapprocher de l'équilibre. Cette évolution est cependant souvent impossible pour deux raisons :

1. Soit que la température est insuffisante pour permettre l'élimination des défauts. Le matériau est alors dans un état métastable. Cela concerne la très grande majorité des métaux d'utilisation courante : aciers martensitiques, métaux écrouis, soudés...
2. Soit qu'il existe des sources actives de défauts, qui compensent leur élimination. Le matériau est alors dans un état stationnaire. C'est le cas des matériaux en cours de déformation ou d'irradiation à « haute » température.

Pour bien circonscrire le domaine de ce qu'on appelle la « ségrégation hors d'équilibre », considérons un exemple, ou plutôt un contre-exemple. La figure 7 présente l'évolution de la concentration intergranulaire de soufre dans du nickel en cours de refroidissement de 1200°C à 400°C à une vitesse de 0.1 K.s⁻¹. Le calcul est réalisé à l'aide du modèle de Darken - du Plessis. On observe qu'au début du refroidissement (entre 1200 et 900°C), la concentration intergranulaire de soufre est à tout instant égale à sa valeur d'équilibre. En revanche, à partir de 900°C, la ségrégation commence à dévier de sa valeur d'équilibre, puis, en deçà de 600°C, reste « figée » à environ 0.2, bien en-deçà de la valeur d'équilibre. Cela est dû au fait qu'en abaissant la température, on diminue fortement le coefficient de diffusion, ce qui limite, voire annule, le flux de soufre vers le joint de grain. En fin de refroidissement, on obtient donc une concentration intergranulaire de soufre qui n'est pas celle de l'équilibre. Est-ce suffisant pour parler de « ségrégation hors d'équilibre » ? La réponse est non. Cet exemple relève sans équivoque de ce qu'on appelle la « ségrégation d'équilibre ». La raison en est qu'à toute température au cours du refroidissement, le matériau est bien à l'équilibre, ou peu s'en faut. En d'autres termes, il n'y a à aucun moment au cours du refroidissement de surconcentration de défauts propre à modifier significativement l'évolution de la ségrégation.

Pour résumer, on retiendra donc finalement que la « ségrégation hors d'équilibre » est celle qu'on observe en présence de fortes concentrations de défauts (défauts ponctuels, dislocations, interfaces). Dans les autres cas, on parle de « ségrégation d'équilibre », y compris dans les situations

où, pour des raisons d'ordre cinétique, la composition de l'interface peut être très différente de celle de l'équilibre thermodynamique (Figure 7).

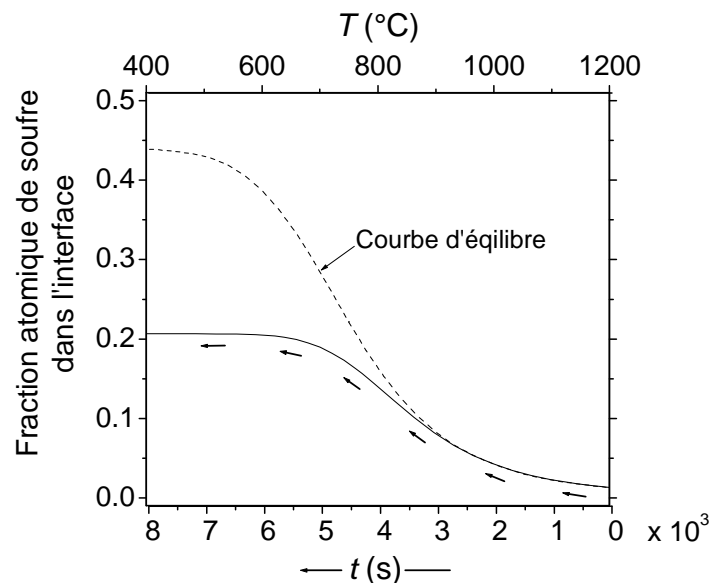


Figure 7 : Ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel en cours de refroidissement calculée à l'aide du modèle de Darken - du Plessis. La concentration de soufre en volume est de 10 ppm atomiques. On remarquera que l'échelle de temps est graduée « à l'envers ». La courbe d'équilibre est calculée grâce à l'équation (10) et aux paramètres thermodynamiques de Larère (Eq. (13)).

Dans ce qui suit, nous allons brièvement passer en revue les principaux cas de ségrégation hors d'équilibre. On distinguera :

1. La ségrégation en présence de défauts ponctuels en sursaturation
2. La ségrégation en cours de recristallisation
3. La ségrégation en présence de courts-circuits de diffusion

I.5.1. La ségrégation en présence de défauts ponctuels en sursaturation

Les défauts ponctuels dont il est question ici sont les lacunes et les auto-interstitiels. Les énergies de formation de la lacune et de l'auto-interstitiel dans les métaux usuels sont respectivement de l'ordre de 1 eV et 4 eV. Compte tenu de leur énergie de formation très élevée, les auto-interstitiels sont présents, dans les métaux « à l'équilibre », à des concentrations tellement faibles qu'ils n'ont pas d'effet significatif et sont généralement ignorés. Il en va tout autrement pour les lacunes qui interviennent de façon tout à fait significative dans la diffusion de nombreuses espèces : la migration de la lacune dans un cristal induit un mouvement des atomes avec lesquels elle s'échange. C'est ce

mécanisme qui explique l'autodiffusion, mais aussi l'hétérodiffusion des espèces substitutionnelles [36]. Le même type de mécanisme de transport par échange atome-défaut se produit également avec les auto-interstitiels lorsque ceux-ci sont présents en concentration « significative », c'est-à-dire essentiellement dans les métaux irradiés.

Le terme de « sursaturation » utilisé dans le titre de ce paragraphe désigne une concentration de défauts ponctuels supérieure à la valeur d'équilibre thermodynamique, valeur que l'on peut calculer si on connaît l'énergie de formation du défaut. Les situations de sursaturation de défauts ponctuels concernent principalement trois types de matériaux :

- les métaux trempés brutalement depuis une température élevée, dans lesquels la trempe a pour effet de piéger les lacunes d'équilibre formées à haute température,
- les métaux déformés plastiquement ou les métaux en cours de déformation plastique : au cours de la déformation plastique, les interactions entre dislocations (trainage non conservatif de crans et annihilation des dipôles) se traduisent par la formation de lacunes [37],
- les métaux irradiés ou en cours d'irradiation : par effet balistique, l'irradiation par des particules suffisamment énergétiques (électrons, neutrons, ions) crée des défauts ponctuels (lacunes et auto-interstitiels) sous forme de paires de Frenkel ou de cascades de déplacements.

Les situations de sursaturation en défauts ponctuels peuvent être transitoires ou permanentes. Pour qu'elles soient permanentes, il faut qu'une source de défauts ponctuels fonctionne sans discontinuer. C'est le cas des métaux en cours d'irradiation ou en cours de déformation plastique.

Comme nous l'avons déjà dit, les défauts ponctuels sont mobiles, d'autant plus que la température est plus élevée. La durée de vie d'un défaut ponctuel dans un métal est donc limitée. Tôt ou tard, il s'élimine sur ce qu'on appelle les « puits » de défauts ponctuels que constituent tous les défauts étendus du cristal (surfaces, joints de grains, dislocations).

S'agissant de la ségrégation interfaciale, la présence de sursaturations de défauts ponctuels peut avoir deux effets distincts :

- L'accélération de la diffusion des solutés : c'est particulièrement vrai pour les solutés substitutionnels dont le coefficient de diffusion est proportionnel à la concentration de défauts ponctuels. On peut mentionner à ce sujet les travaux de Ferhat [38] qui s'est intéressé aux aspects cinétiques de la ségrégation superficielle du soufre sur du nickel trempé, c'est-à-dire contenant des lacunes en excès. Il a montré que l'excès de lacunes piégé par la trempe peut accélérer la ségrégation superficielle par un facteur 1000 à 10000 selon la température. Nous reviendrons en détail, plus loin dans ce mémoire, sur l'effet des lacunes

en excès sur les cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel en cours de compression à chaud.

- Le « trainage » des solutés vers les puits : les défauts ponctuels s'éliminent sur les « puits » que constituent tous les défauts étendus du cristal (dislocations, joints de grains, surfaces). Il s'établit donc un flux de défauts vers ces puits. Selon la nature de l'interaction soluté-défaut, le flux de défauts engendre un flux de soluté, soit dans le même sens, soit en sens inverse. Dans le cas de couples défauts-solutés présentant une énergie de liaison élevée, les flux de défauts et de solutés sont en général orientés dans le même sens. On assiste dans ce cas à une accumulation du soluté « au voisinage » des puits de défauts ponctuels. Ce mécanisme a été proposé dans les années 60, notamment par Anthony [39, 40, 41, 42, 43]. Cependant, on peut souligner la difficulté expérimentale liée à l'étude de ce phénomène, qui en général fait appel à la microscopie électronique en transmission [44, 45, 46] et à la sonde atomique tomographique [47, 48]. On peut noter également le faible nombre de travaux expérimentaux rapportés dans la littérature depuis 50 ans sur ce sujet [49]. Au plan mathématique, la ségrégation associée aux flux de défauts ponctuels en excès peut être traitée par la « thermodynamique des processus irréversibles » [50, 51, 52, 53, 54]. Cependant, les données d'entrée nécessaires (fréquences de saut, énergies de liaison soluté-défaut...) sont souvent inexistantes et les bases de comparaison expérimentales rares.

I.5.2. La ségrégation en cours de recristallisation

La recristallisation désigne un phénomène métallurgique permettant de passer d'une microstructure déformée, c'est-à-dire contenant une forte densité de dislocations, à une microstructure « recuite ». La recristallisation s'opère par germination et croissance de nouveaux grains qui consomment progressivement le métal déformé. Elle peut se produire à deux conditions. Il faut d'une part que la déformation, ou en d'autres termes l'énergie élastique stockée initialement dans le métal déformé sous forme de dislocations, soit suffisamment élevée. D'autre part, la recristallisation étant un phénomène thermiquement activé, il faut que la température soit suffisamment élevée. Dans un métal déformé à froid ou même à température ambiante, la recristallisation est généralement obtenue par un recuit postérieur à la déformation. Dans un métal déformé à chaud, la recristallisation peut se produire pendant la déformation elle-même, parfois à plusieurs reprises. On l'appelle alors « recristallisation dynamique ».

Au cours de la recristallisation, si les joints de grains se déplacent de façon suffisamment lente, ils peuvent « retenir » certains solutés, au fur et à mesure de leur progression dans la matière. Ce phénomène, connu sous le nom de « trainage », s'accompagne d'une ségrégation intergranulaire des

solutés présentant une affinité pour les joints de grains (enthalpie libre de ségrégation). Les premières modélisations mathématiques du trainage intergranulaire sont dues à Cahn, Lücke et Stüwe [55, 56].

Le trainage intergranulaire conduit en général à des cinétiques de ségrégation très rapides, qui dépendent de la vitesse de propagation du joint. L'effet accélérateur de la recristallisation sur la ségrégation intergranulaire a été mise en évidence notamment dans le système nickel-soufre [57].

1.5.3. La ségrégation en présence de courts-circuits de diffusion

Les « courts-circuits » dont il sera question ici sont les défauts étendus du cristal (dislocations et joints de grains) le long desquels la diffusion des espèces est sensiblement plus rapide que dans le cristal parfait [36]. L'effet accélérateur des courts-circuits de diffusion sur la ségrégation interfaciale est illustré sur la figure 8 [26], qui représente les cinétiques de ségrégation du soufre en surface et au joint de grain dans du nickel polycristallin : la ségrégation en surface est environ 100 fois plus rapide qu'au joint de grain. Ceci est dû au fait que la ségrégation intergranulaire s'établit grâce à un flux unique de soufre provenant de la diffusion volume, alors que ce sont, non pas un, mais deux flux qui alimentent la ségrégation en surface : un flux de diffusion en volume et un flux de diffusion intergranulaire. Ce flux intergranulaire vers la surface est possible car l'enthalpie libre de ségrégation du soufre est plus élevée en surface qu'au joint de grain. Il existe donc une force motrice de ségrégation du joint vers la surface. La cinétique de ségrégation en surface présentée sur la figure 8 relève typiquement de ce qu'on appelle le « régime B » dans la classification d'Harrison (sur laquelle nous reviendrons un peu plus loin). Le régime B est caractérisé par deux contributions de diffusion significatives : l'une en volume et l'autre le long des courts-circuits, aucune des deux ne pouvant être négligée par rapport à l'autre. Il n'existe pas de formalisme mathématique simple permettant de traiter la cinétique de ségrégation interfaciale dans ce régime de diffusion. Il faut avoir recours à un traitement numérique. Nous y reviendrons en détail plus loin dans ce mémoire à propos de la ségrégation du phosphore à la surface d'un acier martensitique.

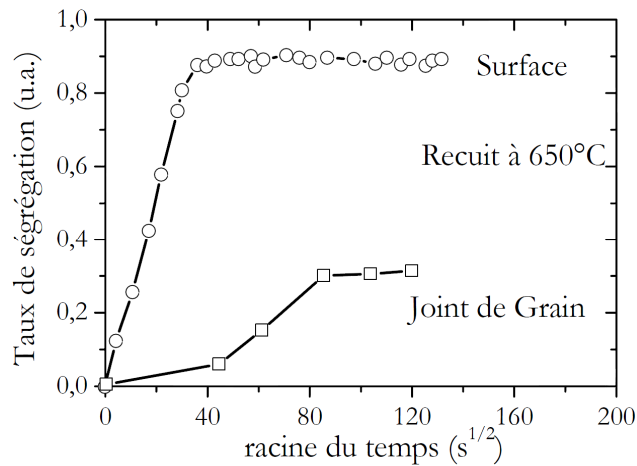


Figure 8 : Comparaison des cinétiques de ségrégation du soufre en surface et au joint de grain du nickel polycristallin (tiré de [26]).

S'agissant de la diffusion intergranulaire, elle a été beaucoup étudiée depuis les années 60 et de nombreux coefficients de diffusion intergranulaires ont été publiés [58]. La technique de prédilection pour la mesure de ces coefficients est celle du « dépôt mince superficiel » : elle consiste à déposer l'espèce diffusante à la surface du polycristal, puis à réaliser un recuit de diffusion. Le profil de concentration de l'espèce diffusante est ensuite obtenu par diverses techniques (SIMS, mesure d'activité...), puis traité mathématiquement pour remonter au coefficient de diffusion D , ou, pour être plus précis, au produit du coefficient de diffusion par l'épaisseur du joint de grain ($D \times \delta$).

Au plan mathématique, la diffusion en présence de courts-circuits est en général traitée dans le cadre du formalisme d'Harrison [59] qui distingue trois régimes de diffusion A, B et C selon la valeur de la distance de diffusion en volume (\sqrt{Dt}) relativement à la taille des courts-circuits δ (rayon de la dislocation ou épaisseur du joint de grain) d'une part, et à leur espacement d (distance entre dislocations, taille de grain) d'autre part. Le régime C correspond au cas où la diffusion en volume est négligeable ($\sqrt{Dt} \leq \delta$). C'est un régime intéressant car il est très simple à traiter mathématiquement et des expériences menées dans ce régime permettent la mesure directe du coefficient de diffusion D dans les courts-circuits (et non pas uniquement celle du produit du coefficient de diffusion par l'épaisseur du joint $D \times \delta$). Malheureusement, il correspond à des conditions expérimentales difficiles à réaliser, en particulier si la technique utilisée est celle du « dépôt mince superficiel ».

Le phénomène de ségrégation superficielle peut être mis à profit pour des mesures de coefficients de diffusion intergranulaire relevant du régime C, qui est le plus intéressant. On peut citer à ce propos la technique dite de Hwang-Balluffi [60]. Elle consiste à déposer l'espèce diffusante sur une des faces du polycristal, puis réaliser un recuit de diffusion (à basse température pour vérifier les conditions du

régime C) dans un spectromètre Auger de façon à mesurer l'évolution en fonction du temps de la composition superficielle de la face opposée à celle du dépôt. Erdélyi et al. [61] ont par exemple utilisé cette technique pour mesurer le coefficient de diffusion intergranulaire de l'argent dans le cuivre nanocristallin à 413 et 428 K. Cette technique a cependant deux restrictions principales : elle ne fonctionne que pour des échantillons très minces, et elle est limitée à des systèmes où l'espèce diffusante ségrège significativement en surface.

II. Microanalyses à sondes électronique et ionique

II.1. Microanalyse à sonde électronique

II.1.1. Généralités

La microanalyse à sonde électronique est une technique d'analyse élémentaire locale. Elle utilise le rayonnement X émis par l'échantillon sous l'effet du bombardement par un faisceau d'électrons focalisé. Les spectromètres permettant l'acquisition et le traitement des photons X sont de deux types : les spectromètres à dispersion d'énergie et ceux à dispersion de longueur d'onde.

Les spectromètres à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) sont aujourd'hui les plus répandus. Ils sont nés aux Etats-Unis à la fin des années 60. Bien que leur performances soient nettement inférieures à celles des spectromètres à dispersion de longueur d'onde, ils présentent des avantages indéniables (utilisation « simple », acquisition rapide, coût modéré) grâce auxquels ils se sont rapidement imposés. Une proportion très importante (disons 50% pour fixer un ordre de grandeur) des microscopes électroniques à balayage est aujourd'hui équipée de spectromètres de ce type. Nous n'aborderons pas ici en détail la spectroscopie à dispersion d'énergie.

Les premiers spectromètres de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) ont été fabriqués dans les années 30 en Allemagne par Johann [62] et en Suède par Johannsson [63]. L'idée de la « microsonde », association d'un spectromètre WDS et d'un faisceau électronique focalisé, a été brevetée en 1947 par James Hillier aux Etats-Unis, mais c'est en France qu'elle a été développée, par Raimond Castaing, qui y a consacré sa thèse, réalisée à l'ONERA, dirigée par André Guinier et soutenue en 1951 [64]. En 1958, la société française Cameca a commercialisé la première « microsonde », inspirée du prototype construit par Raimond Castaing. Deux sociétés, Cameca et Jeol, commercialisent aujourd'hui des microsondes, équipées en général de 3 à 5 spectromètres WDS et d'une colonne de microscope à balayage permettant d'atteindre des courants de faisceau de plusieurs centaines de nanoampères. Plusieurs autres sociétés, notamment Oxford Instruments, proposent également des spectromètres WDS, vendus « séparément », et destinés à équiper des microscopes électroniques à balayage (MEB) conventionnels. Ces spectromètres prennent tout leur intérêt depuis l'arrivée récente sur le marché de microscopes à effet de champ à pointe chaude, permettant d'atteindre de très forts courants de faisceau (>100 nA) tout en gardant un diamètre de faisceau raisonnable (~100 nm).

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre WDS, illustré sur la figure 9, est fondé sur la diffraction du rayonnement X provenant de l'échantillon par un cristal monochromateur mobile. Dans le faisceau de rayons X parvenant sur le cristal monochromateur de distance inter-réticulaire d

avec un angle d'incidence θ , seul les rayons dont la longueur d'onde λ vérifiant la loi de Bragg (Equation (21)) sont diffractés vers le compteur proportionnel.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (21)$$

En positionnant judicieusement le cristal et le compteur (Figure 9), on peut donc sélectionner une longueur d'onde particulière et mesurer l'intensité correspondante. La rotation du cristal permet de faire varier l'angle de Bragg et de balayer ainsi une certaine gamme de longueur d'onde. Par l'utilisation de plusieurs cristaux de distances inter-réticulaires différentes (jusqu'à six dans un même spectromètre), les spectromètres actuels couvrent typiquement le domaine de longueur d'onde de 0.06 à 12 nm, ce qui équivaut au domaine d'énergie de 0.1 à 20 keV. L'élément le plus léger qu'on puisse analyser actuellement par spectroscopie WDS est donc le béryllium, dont la raie $K\alpha$ a une énergie de 0.108 keV ($\lambda = 11.4$ nm).

La figure 9 montre les positions respectives du cristal et du compteur pour trois longueurs d'onde différentes. On remarque que, quelles que soit ces positions, le cristal, le compteur et l'échantillon, par construction, restent positionnés sur un cercle de rayon constant, appelé cercle de Rowland. Les cristaux monochromateurs utilisés dans les spectromètres WDS sont courbés, de façon à « épouser » au maximum le cercle de Rowland, et garantir un rendement de diffraction optimal, quelle que soit la longueur d'onde.

Les spectres WDS sont constitués d'un « fond continu », provenant du rayonnement associé au freinage des électrons incidents dans l'échantillon, auquel se superposent des pics caractéristiques des éléments présents, pics issus de transitions radiatives entre les niveaux électroniques des atomes de l'échantillon étudié (raies K, L, M, etc). L'indexation de ces pics suivant leur longueur d'onde permet l'analyse qualitative, c'est-à-dire l'identification des éléments présents dans l'échantillon étudié, à partir de tables recensant précisément, pour tous les éléments (à partir du béryllium), les longueurs d'onde des différentes raies K, L, M, etc. L'analyse quantitative consiste quant à elle à déterminer le titre massique C de tel ou tel élément (appelons-le « élément X »), à partir de la mesure de l'intensité I de la raie choisie pour effectuer la quantification (par exemple $K\alpha$). L'équation générale de quantification peut s'écrire :

$$C = K \frac{I}{I_{Std}} \quad (22)$$

où I_{Std} est l'intensité mesurée sur un échantillon témoin (appelé « standard » en anglais) contenant une concentration connue de l'élément X. L'apparente simplicité de l'équation (22) est trompeuse. En réalité, dans la majorité des cas, la « constante de proportionnalité » K n'en est pas une : elle

dépend de la composition de l'échantillon étudié. Il n'y a donc pas en général proportionnalité stricte entre l'intensité mesurée I et le titre massique C . Depuis les années 50, de nombreux modèles ont été proposés dans la littérature, qui permettent de déterminer la constante K à partir de la composition de l'échantillon (ZAF [65], MSG [66], PAP [67], XPP [68]). La détermination de C nécessite un calcul itératif : en première approximation, le titre massique C est assimilé au rapport I/I_{std} . Cela permet une première estimation de la constante K grâce à un des modèles cités plus haut. On peut donc ensuite obtenir une deuxième approximation de C grâce à l'équation (22), puis une deuxième estimation de K grâce aux modèles, et ainsi de suite. En général, quelques itérations suffisent pour obtenir la valeur de C avec une excellente précision.

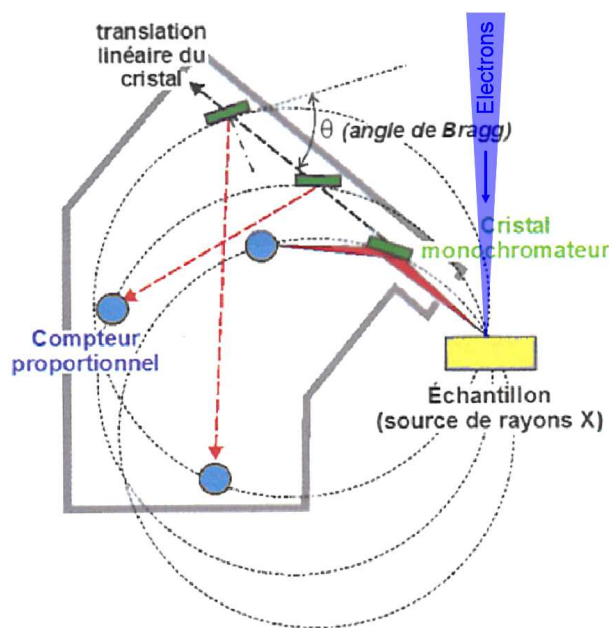


Figure 9 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre WDS. Tiré de [69].

II.1.2. Courbes « PhiRhoZ »

Les modèles évoqués plus haut (ZAF, MSG, PAP, XPP) sont tous basés sur le calcul des courbes dites « PhiRhoZ ». Les fonctions PhiRhoZ, sans dimension, décrivent l'intensité d'émission X dans l'échantillon en fonction de la profondeur. De manière générale, le rapport I/I_{std} , mesurée sur une raie particulière de l'élément X s'écrit :

$$\frac{I}{I_{Std}} = \frac{\int_{z=0}^{\infty} C(\rho z) \phi(\rho z) d\rho z}{\int_{z=0}^{\infty} C_{Std}(\rho z) \phi_{Std}(\rho z) d\rho z} \quad (23)$$

où la variable ρz désigne l'épaisseur massique (masse de matière par unité de surface, ou produit de l'épaisseur z par la masse volumique ρ), $C(\rho z)$ et $C_{Std}(\rho z)$ sont les titres massiques de l'élément X dans l'échantillon et dans le témoin (standard) respectivement, $\phi(\rho z)$ et $\phi_{Std}(\rho z)$ sont les fonctions PhiRhoZ de la raie analysée, dans l'échantillon et dans le témoin respectivement. Il convient de noter que dans certains documents, un terme d'absorption apparaît explicitement dans l'équation (23). Nous l'avons ici volontairement intégré dans les fonctions $\phi(\rho z)$ et $\phi_{Std}(\rho z)$ de façon à ne pas alourdir inutilement l'équation. En microanalyse « classique », le titre massique de l'élément X, dans l'échantillon et dans le témoin, est supposé homogène à l'échelle du volume analysé. On peut donc admettre que C et C_{Std} ne dépendent pas de la profondeur z . Finalement, l'équation (23) est équivalente à l'équation (22), avec :

$$K = \frac{C_{Std} \int_{z=0}^{\infty} \phi_{Std}(\rho z) d\rho z}{\int_{z=0}^{\infty} \phi(\rho z) d\rho z} \quad (24)$$

Les différences entre les modèles de quantification évoqués plus haut résident essentiellement dans l'expression mathématique de la fonction PhiRhoZ. Dans le modèle XPP [68], la forme mathématique choisie pour décrire la fonction PhiRhoZ s'écrit :

$$\phi(\rho z) = A \exp(-\alpha \rho z) + (B \rho z + \phi(0) - A) \exp(-\beta \rho z) \quad (25)$$

Il s'agit d'une fonction purement empirique. Les paramètres A , B , α , β et $\phi(0)$ s'expriment eux-mêmes par des relations analytiques empiriques, que nous ne décrivons pas ici, fonctions de la raie analysée, de la tension d'accélération et de la composition de la matrice. Ces fonctions permettent aussi de prendre en compte une éventuelle inclinaison de l'échantillon.

Nous avons tracé à titre d'exemple la fonction PhiRhoZ de la raie $K\alpha$ du silicium dans le fer et l'aluminium « purs » (c'est-à-dire contenant typiquement moins de 1% massique de silicium en solution solide) à 5 kV et 20 kV (Figure 10). On peut noter que cette fonction dépend très fortement de la tension d'accélération (plus la tension est faible, plus le volume d'émission est petit et proche de la surface), ainsi que de la composition de la matrice.

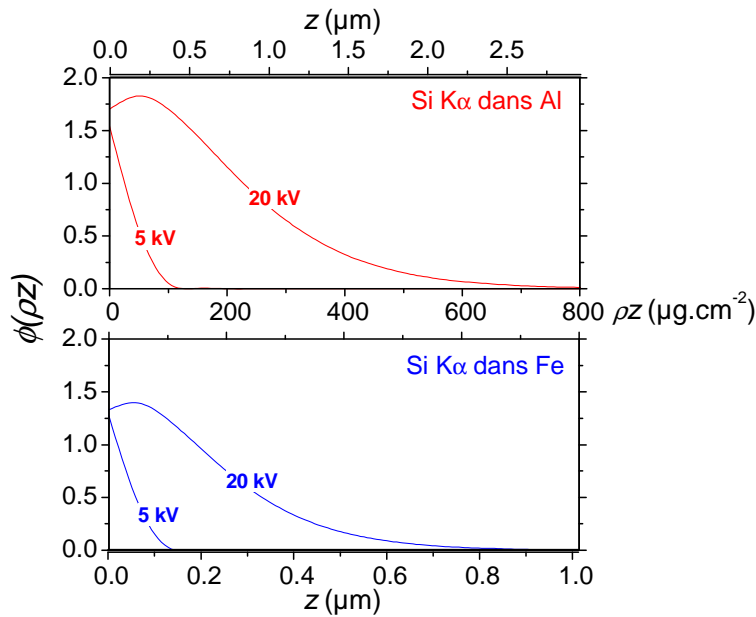


Figure 10 : Courbes PhiRhoZ de la raie K α du silicium dans le fer et l'aluminium à 5 kV et 20 kV. Calcul réalisé grâce au logiciel Stratagem commercialisé par la société SAMx. Le modèle utilisé est le modèle XPP [68]. On notera l'échelle « ρz » commune et les deux échelles « z » différentes pour le fer et l'aluminium.

II.1.3. Résolution spatiale : poire ou galette ?

Le volume d'interaction électrons-matière qui se forme sous le faisceau du microscope à balayage est souvent représenté comme une « poire », qui représente l'enveloppe des trajectoires électroniques dans le solide. Bien que cette représentation abonde dans la littérature consacrée à la microanalyse électronique, elle est parfois trompeuse. Derrière cette représentation, il y a en effet l'hypothèse implicite d'un faisceau électronique de diamètre très petit devant la distance de diffusion latérale des électrons dans le solide. Or dans certaines conditions expérimentales, cette hypothèse n'est pas du tout vérifiée, en particulier à très fort courant (> 100 nA), quand le diamètre de faisceau est en général élevé (quelques centaines de nm, voire quelques μm). La figure 11 représente le volume d'interaction (nombre d'interactions par unités de volume et de temps) calculé par modélisation Monte-Carlo pour une cible de cuivre, pour différentes tensions d'accélération et différents diamètres de faisceau. On observe qu'à basse tension et fort courant (diamètre de faisceau de 500 nm), le volume d'interaction a plus la forme d'une galette que d'une poire !

L'ordre de grandeur de la résolution spatiale généralement admis pour la microanalyse électronique est le micron. Là encore, il convient de nuancer cette valeur, en distinguant la résolution en profondeur et la résolution latérale. Pour un matériau de masse volumique donnée, la résolution en

profondeur dépend de la tension d'accélération comme l'illustre la figure 11, mais aussi de l'énergie de la raie analysée. Comme le montre la figure 12, la résolution en profondeur est en général meilleure pour des raies de faible énergie, plus fortement absorbées.

La résolution latérale est quant à elle déterminée par la somme de deux effets : d'une part le diamètre de faisceau (aussi appelé « taille de sonde ») et la diffusion latérale des électrons dans le solide. Dans certaines conditions, notamment à très fort courant, c'est principalement l'effet de taille de sonde qui limite la résolution latérale. C'est particulièrement vrai sur les microscopes et les microsondes munis d'un canon à filament de tungstène, pour lesquelles le diamètre de faisceau peut atteindre plusieurs microns, voire plusieurs dizaines de microns, à fort courant ($> 100\text{nA}$) et à « faible » tension ($< 10\text{ kV}$).

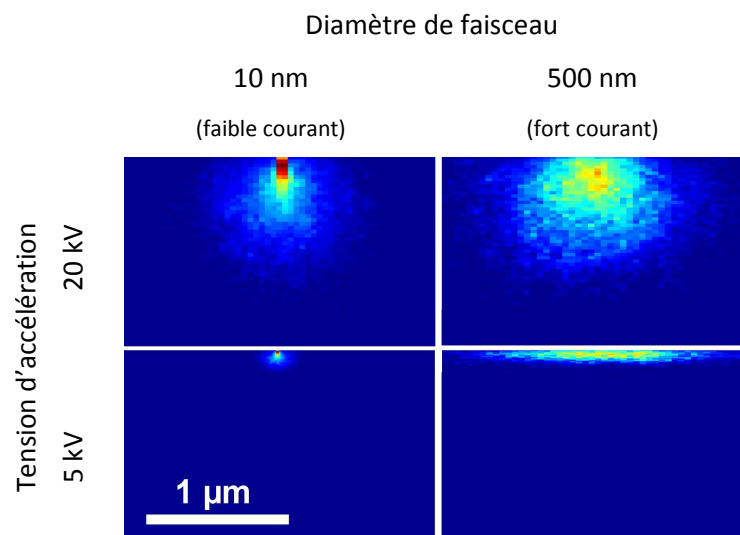


Figure 11 : Volume d'interaction électrons-matière calculé par modélisation Monte-Carlo dans une cible de cuivre à 5 kV et 20 kV, et pour des diamètres de faisceau de 10 nm et 500 nm. Le faisceau est ici supposé de forme gaussienne. Son « diamètre » est défini comme la largeur à mi-hauteur de la gaussienne. Calcul réalisé à l'aide du logiciel gratuit « Casino » (F. Christien).

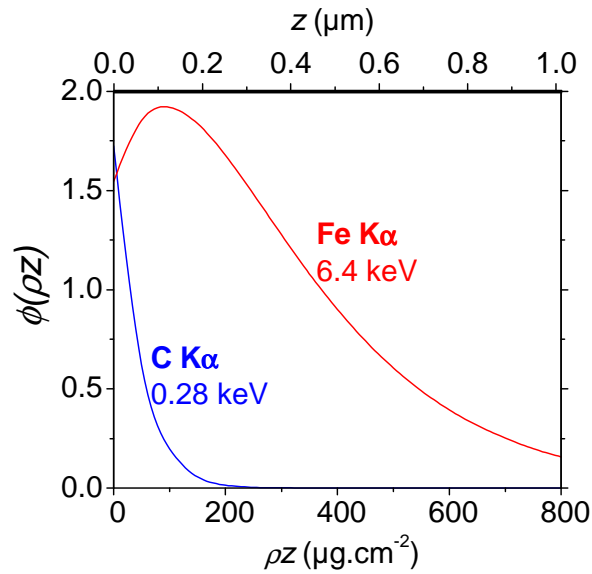


Figure 12 : Courbes PhiRhoZ à 20 kV des raies $K\alpha$ du carbone et du fer dans un acier à 0.5% de carbone.

II.1.4. Statistique de comptage

La génération de photons X dans le solide sous l'effet du bombardement électronique est de nature aléatoire. Elle peut être modélisée par la loi de Poisson, voire la loi normale [70]. L'écart-type sur le comptage de N photons est $\pm\sqrt{N}$. En d'autres termes, l'erreur statistique relative est de $\pm\sqrt{N}/N = \pm 1/\sqrt{N}$. On compte donc 100 photons avec une erreur de $\pm 10\%$, 1000 photons avec une erreur de 3%, 10000 photons avec une erreur de 1%, etc. On voit donc immédiatement l'intérêt de travailler avec des temps de comptage et/ou des courants de faisceau élevés pour assurer une bonne statistique de comptage.

La figure 13 donne une idée de la précision statistique et de la limite de détection associée à la spectroscopie WDS. Ces mesures ont été réalisées sur deux alliages Fe-Ni42% contenant respectivement 20 ppm et 75 ppm massiques de soufre (valeurs mesurées par la technique « IGA », Infrared Gaz Analysis). Avec un temps de comptage de 200 s par point et un courant de faisceau de 350 nA, on obtient un écart-type d'environ 15 ppm. Cependant, comme l'analyse est répétée 30 fois, le temps de comptage total est de $30 \times 200 = 6000$ s. L'erreur statistique sur la valeur moyenne finale est donc : $15/\sqrt{30} \approx 3$ ppm. Les titres massiques peuvent finalement être annoncés sous la forme :

81 ± 3 ppm et 23 ± 3 ppm.

La limite de détection est déterminée par la capacité de détecter un pic dans le bruit statistique du fond continu du spectre. On admet en général que la limite de détection est atteinte lorsque la hauteur de pic, mesurée en nombre de coups, est égale 3 fois le bruit statistique. Pour des conditions

d'analyse données, la limite de détection est pratiquement identique à l'erreur statistique, que nous avons évoquée plus haut. En d'autres termes, la limite de détection du soufre dans l'exemple de la figure 13 est d'environ 3 ppm pour un temps de comptage de 6000 s.

Il est intéressant de noter que la fonction $1 / \sqrt{N}$ tend vers 0 quand N tend vers l'infini. Cela signifie que, moyennant de pouvoir compter très longtemps pour atteindre des valeurs de N élevées, on peut en théorie atteindre des niveaux de précision et de sensibilité excellents. Sur l'exemple de la figure 13, nous avons obtenu une limite de détection d'environ 3 ppm pour un temps de comptage de 6000 s. Pour atteindre une limite de détection dix fois plus faible (0.3 ppm), il « suffirait » de compter 100 fois plus longtemps, soit environ 7 jours. Cependant, outre le fait que de telles durées d'analyse ne sont pas vraiment compatibles avec le fonctionnement d'un laboratoire, se pose également la question de la stabilité de l'instrument de mesure sur des périodes aussi longues.

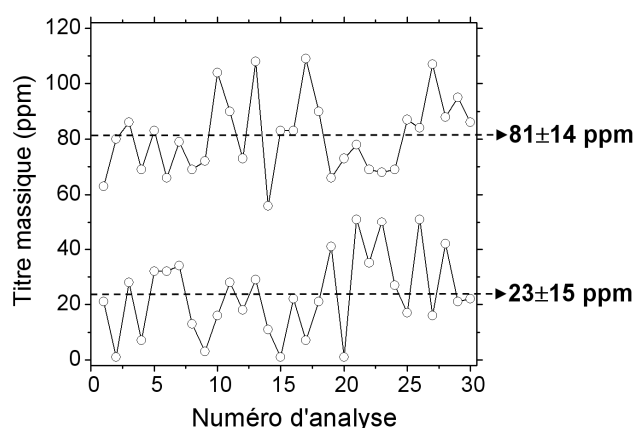


Figure 13 : Mesure par spectroscopie WDS du titre massique de soufre dans deux alliages Fe-Ni42% (F. Christien). Analyses réalisées grâce à une microsonde Cameca SX50 dans les conditions suivantes : 20 kV, 350 nA, 200 s de comptage par point d'analyse (100 s sur le pic, 50 s sur le fond continu à droite, 50 s sur le fond continu à gauche), analyse sur la raie $K\alpha$ du soufre. La taille de la zone analysée est de $\sim 500 \times 500 \mu\text{m}$. L'analyse est répétée 30 fois au même endroit. Les valeurs attendues sont de 20 ppm et 75 ppm, valeurs mesurées par ailleurs par la technique IGA.

Le choix de la tension d'accélération du faisceau primaire influe également sur la statistique de comptage. On lit dans de nombreux ouvrages que la tension d'accélération « optimale », exprimée en kV, est égale à environ trois fois l'énergie de seuil de la raie analysée, exprimée en keV. Bien qu'abondamment reprise dans la littérature et les réunions d'experts, cette « règle » est absolument fausse. A titre d'exemple, nous avons tracé sur la figure 14 l'intensité d'émission de la raie $K\alpha$ du phosphore (~ 100 ppm) dans un acier. Le maximum d'émission est obtenu à environ 25 kV, c'est-à-dire environ 12 fois l'énergie d'ionisation du niveau K du phosphore (2.15 keV). Dans cet exemple,

c'est donc à une tension de 25 kV, toutes choses égales par ailleurs, qu'on obtient la meilleure statistique. L'intensité est cinq fois plus élevée à 25 kV qu'à 6.5 kV, tension préconisée par la règle des « trois fois l'énergie de seuil ». Dans la pratique, lorsqu'on souhaite optimiser au maximum la statistique de comptage, en particulier pour le dosage des traces, on choisit des tensions « élevées » (typiquement de 15 à 25 kV), d'une part pour la raison évoquée plus haut, et d'autre part parce que c'est en général plutôt dans cette gamme de tension qu'on peut obtenir un faisceau primaire très intense (quelques centaines de nA).

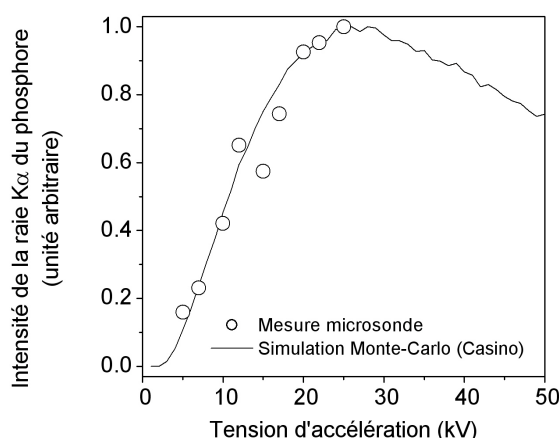


Figure 14 : Intensité d'émission de la raie K α du phosphore (~100 ppm) dans le fer en fonction de la tension d'accélération (F. Chrsitien).

II.1.5. Cas des échantillons stratifiés

Les premières applications de la microanalyse X à l'étude de couches minces superficielles sont apparues dans les années 80. Le principe consiste essentiellement à analyser un volume de matière plus grand que l'épaisseur de la couche superficielle. Le signal mesuré contient donc des informations provenant à la fois de la couche et du substrat. Suivant la complexité de l'échantillon, notamment s'il y a plusieurs couches superposées, il peut être nécessaire de réaliser des analyses à plusieurs tensions. L'analyse quantitative repose sur la reconstruction d'une géométrie d'échantillon (composition et épaisseur des couches, composition du substrat) permettant, par le calcul, de reproduire le mieux possible les mesures de k-ratio (I/I_{Std}) obtenues par WDS (ou EDS). Plusieurs logiciels de détermination d'épaisseur et de composition de couches minces sont actuellement disponibles sur le marché : IntriX [71], XFilm [72] et, le plus ancien d'entre eux, Stratagem [73]. La mise au point de ces logiciels a nécessité le développement de fonctions PhiRhoZ permettant de décrire de façon correcte la distribution en profondeur de l'émission X dans des échantillons

stratifiés. Sur ce sujet, on doit à Jean-Louis Pouchou et ses collaborateurs une abondante littérature [74, 75, 76, 77], sur laquelle nous ne nous attarderons pas ici.

Considérons un échantillon « stratifié » simple, constitué d'une couche superficielle déposée sur un substrat. On suppose que la couche a une épaisseur massique μ et contient une fraction massique C_A d'un élément A . Le k-ratio d'une raie particulière de l'élément A s'écrit :

$$\frac{I}{I_{Std}} = \frac{C_A \int_{z=0}^{\mu} \phi(\rho z) d\rho z}{C_{Std} \int_{z=0}^{\infty} \phi_{Std}(\rho z) d\rho z} \quad (26)$$

où $\phi(\rho z)$ est la fonction PhiRhoz de la raie analysée dans l'échantillon stratifié. A la différence de l'équation (23), on note qu'on intègre ici la fonction $\phi(\rho z)$ seulement de $z = 0$ (surface) à μ , l'épaisseur massique de la couche, et non pas jusqu'à l'infini. Dans les logiciels évoqués plus hauts (Stratagem, XFilm, IntriX), la détermination de μ à partir des valeurs de k-ratio mesurées se fait numériquement. La figure 15 donne un exemple d'analyse « multi-tension » sur un échantillon d'alliage Al-Mg3% revêtu d'une couche d'oxyde. Il s'agit ici de déterminer la nature et l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les k-ratios sont mesurés à différentes tensions d'accélération pour les trois éléments Al, Mg et O. Ces valeurs sont ensuite tracées en fonction de la tension d'accélération (Figure 15) et comparées au calcul obtenu grâce à l'équation (26). Si on suppose un film d'alumine (Al_2O_3) en surface, l'accord entre valeurs calculées et mesurées est mauvais, en particulier à basse tension. L'hypothèse d'un film de magnésie (MgO) est beaucoup plus réaliste. On obtient l'épaisseur massique de magnésie par ajustement des valeurs calculées (courbes) par rapport aux valeurs mesurées (points). On trouve : $\mu = 10.4 \mu\text{g.cm}^{-2}$, ce qui correspond à une épaisseur de magnésie de 29 nm, si on admet que la couche a la même masse volumique que la magnésie à l'état massif ($\rho_{\text{MgO}} = 3.6 \text{ g.cm}^{-3}$)

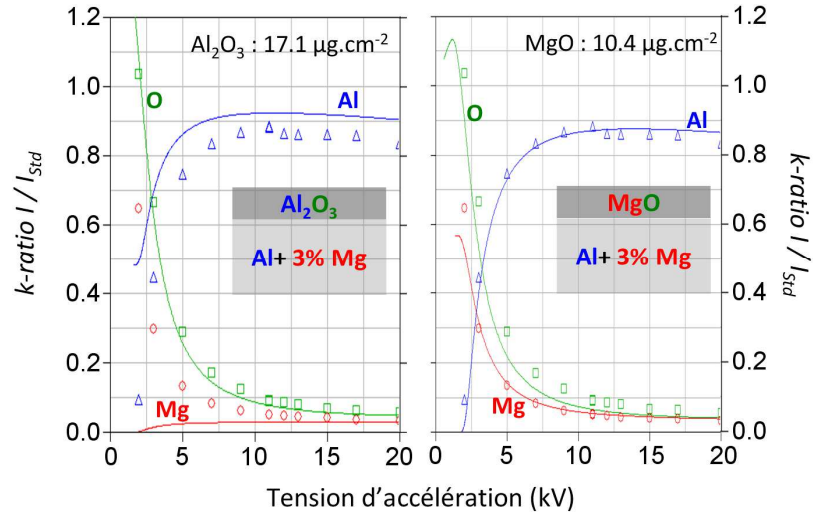


Figure 15 : Analyse multi-tension de la couche d'oxyde présente à la surface d'un alliage Al-Mg3% (F. Christien, M. Cornen). Points : mesures WDS obtenues sur les raies $K\alpha$ des trois éléments Al, Mg et O grâce à une microsonde Cameca SX50. Les courbes ont été calculées grâce au logiciel Stratagem.

Compte tenu de la complexité de l'équation (26), la détermination de μ , voire de C_A , ne peut se faire en général que grâce à un calcul numérique par itérations successives. Dans ce cas, l'utilisation d'un logiciel dédié est pratiquement inévitable. Il existe cependant un cas beaucoup plus simple à traiter : celui de films superficiels très minces (typiquement une ou quelques couches atomiques). Dans ce cas, la fonction $\phi(\rho z)$ ne dépend que du substrat, pas de la couche superficielle. De plus, si μ est très inférieur à la profondeur d'analyse, on peut écrire que :

$$\int_{z=0}^{\mu} \phi(\rho z) d\rho z = \mu \times \phi(0) \quad (27)$$

L'équation (26) peut alors être réécrite comme une simple équation de proportionnalité entre le k-ratio et l'épaisseur massique de la couche :

$$\mu = K \times \frac{I}{I_{Std}} \quad (28)$$

avec :

$$K = \frac{C_{Std} \int_{z=0}^{\infty} \phi_{Std}(\rho z) d\rho z}{\phi(0)} \quad (29)$$

A une tension d'accélération donnée, l'épaisseur massique d'une couche superficielle très mince est donc simplement proportionnelle au k-ratio. Les fonctions ϕ et ϕ_{std} , nécessaire au calcul de la constante K peuvent être déterminées, par exemple, par le modèle XPP évoqué plus haut [68]. L'équation (28) est particulièrement adaptée à la quantification de couches de ségrégation interfaciale dans les métaux, dont les épaisseurs massiques sont typiquement de quelques dizaines de ng.cm^{-2} (nanogrammes par cm^2).

II.2. Microanalyse à sonde ionique

II.2.1. Généralités

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (en anglais, SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometry) consiste à analyser les espèces ioniques, dites « secondaires », issues de la pulvérisation de la surface de l'échantillon sous l'effet d'un faisceau ionique incident, dit « primaire » [78]. Après des expériences préliminaires dans les années 40 et 50 [79, 80], les premiers véritables instruments vont être construits dans les années 60, indépendamment aux Etats-Unis [81] et en France [82]. Il faut souligner à nouveau ici la participation de Raimond Castaing [82], à l'université de Paris-Sud, puis celle de celui qui fût son élève, Georges Slodzian, à qui l'on doit depuis plus de cinquante ans une très importante contribution au développement de la technique SIMS (voir par exemple [83, 84, 85, 86]).

La technique SIMS est « destructive » puisque la surface de l'échantillon est pulvérisée. L'analyse des espèces ioniques secondaires se fait en deux étapes : elles sont d'abord séparées selon leur rapport masse/charge, puis comptées. S'il ne fallait retenir qu'une seule caractéristique de la technique SIMS, ce serait sans doute son extrême sensibilité : de l'ordre de quelques parties pour milliards (suivant bien sûr l'élément analysé, la nature de l'échantillon, les conditions expérimentales, etc.). Nous avons vu plus haut, à propos de la spectroscopie WDS, que la limite de détection d'une technique spectrométrique était déterminée par la capacité à distinguer un pic dans le bruit statistique associé au fond continu du spectre (le fond continu en WDS est dû au rayonnement de freinage des électrons incidents dans la cible et il n'est physiquement pas possible de s'en affranchir). Or, en spectrométrie de masse, le fond continu est quasiment inexistant. C'est cette particularité qui confère à la spectrométrie SIMS son exceptionnelle sensibilité.

On distingue deux modes de fonctionnement. D'une part, l'approche « statique », qui utilise de faibles courants primaires, permet l'identification des espèces présentes en extrême surface (première monocouche atomique), y compris à l'état de traces. Elle nécessite l'utilisation d'un spectromètre de masse à temps de vol, permettant l'acquisition rapide d'un spectre complet. Nous

ne nous attarderons pas ici sur l'approche statique. L'approche « dynamique » repose quant à elle sur l'établissement d'un régime de pulvérisation stationnaire, nécessitant en général un faisceau primaire plus intense. Cette approche est souvent associée à des spectromètres de type « quadripôles » ou à « secteur magnétique », ces derniers présentant une très bonne résolution en masse et une certaine aptitude à l'analyse quantitative. En SIMS dynamique, on distingue essentiellement deux familles de sources d'ions primaires. Les sources dites « duoplasmatrons » sont utilisées en général pour produire des ions O^+ . Elles permettent d'obtenir des faisceaux primaires intenses, mais assez grossièrement focalisés, et donnent accès à l'analyse des éléments « plutôt électropositifs ». Les sources « Césium » (Cs^+) fonctionnent sur le principe de l'ionisation de surface. Elles présentent une intensité d'émission moindre, mais une meilleure focalisation que les sources duoplasmatron, et permettent l'analyse des éléments « plutôt électronégatifs ».

L'énergie des ions primaires est typiquement de l'ordre de 10 à 20 keV. Au cours de l'analyse SIMS, une partie des ions primaires est implantée à plusieurs nanomètres sous la surface de l'échantillon. L'implantation et la pulvérisation se produisant de façon simultanée, il s'établit à partir d'un certain temps un régime stationnaire caractérisé par un profil de concentration constant en ions primaires sous la surface. Ce profil est bien-sûr fonction du flux d'ions primaires reçu par la surface. Avec un faisceau primaires d'ions césium, on peut dans certains cas atteindre en régime stationnaire une concentration de césium de près de 20% en extrême surface [87]. L'implantation des ions primaires influence très fortement le rendement d'émission secondaire, parfois de façon exponentielle [88]. La figure 16 montre l'évolution de l'émission secondaire des ions $^{28}Si^+$, $^{29}Si^+$, $^{30}Si^+$ et $^{32}S^+$ au cours de la pulvérisation du silicium pur. L'augmentation de l'émission secondaire des trois isotopes du silicium sur les cent premières secondes peut être attribuée en grande partie à l'implantation progressive du césium dans l'échantillon. Le régime stationnaire est atteint après quelques centaines de secondes. La diminution du signal du soufre jusqu'à environ 2000 s est due à la décontamination de la surface.

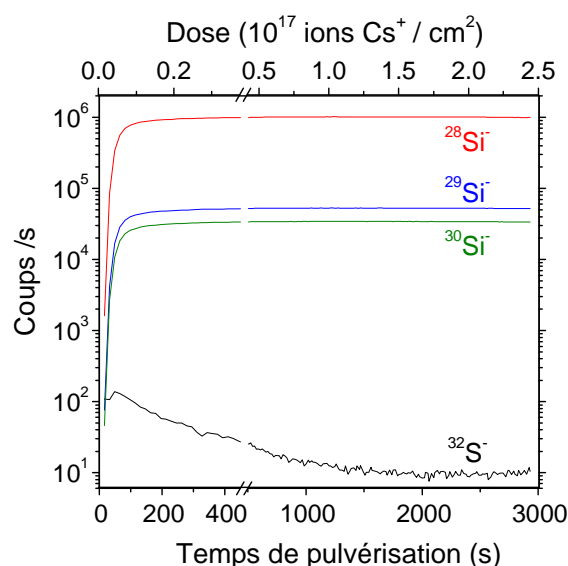


Figure 16 : Emission secondaire des ions $^{28}\text{Si}^-$, $^{29}\text{Si}^-$, $^{30}\text{Si}^-$ ⁽¹⁾ et $^{32}\text{S}^-$ mesurée en fonction du temps de pulvérisation sur un échantillon de silicium pur (F. Christien, C. Downing). Mesure réalisée sur une microsonde ionique Cameca NanoSIMS 50. Ions primaires : Cs^+ , zone balayée par le faisceau primaire : $10 \times 10 \mu\text{m}$, courant primaire : 13.3 pA (soit 8.3×10^7 ions Cs^+ / s), énergie primaire : 16 keV.

Contrairement à la microanalyse électronique, il n'existe pas pour la microanalyse ionique de modèle de quantification permettant de prendre en compte les effets de matrice. La quantification en SIMS n'est donc possible qu'en utilisant des échantillons « témoins » (ou « étalons ») de composition quasi-identique à l'échantillon étudié. Compte tenu de la dépendance très forte de l'émission secondaire à l'implantation d'ions primaires, l'analyse quantitative ne peut évidemment se faire qu'en régime stationnaire. Il faut veiller de surcroît à ce que les conditions d'analyse de l'étalon et de l'échantillon soient rigoureusement identiques (flux d'ions primaires, réglages du spectromètre de masse). La figure 17 démontre la proportionnalité de l'émission secondaire de l'ion $^{32}\text{S}^-$ avec la concentration de soufre en solution solide sursaturée dans une matrice de nickel pur. Dès lors que la proportionnalité est établie, on peut, grâce à la droite d'étalonnage, ou par simple règle de trois par rapport à un témoin, remonter de l'émission secondaire à la concentration de soluté dans un échantillon inconnu. Encore une fois, cette démarche n'est possible que si l'échantillon et le (ou les) témoin(s) ont des compositions proches et sont analysés dans des conditions expérimentales identiques.

¹ Les valeurs d'émission secondaire mesurée ici en régime stationnaire respectivement sur $^{28}\text{Si}^-$, $^{29}\text{Si}^-$, $^{30}\text{Si}^-$ sont en excellent accord avec la rapports isotopiques du silicium naturel (^{28}Si : 92.2%, ^{29}Si : 4.7%, ^{30}Si : 3.1%).

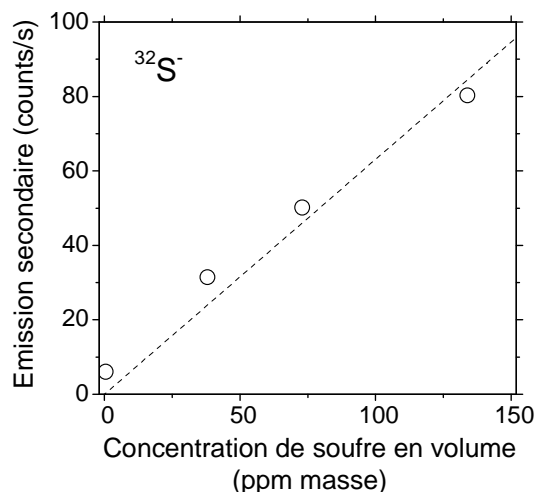


Figure 17 : Emission secondaire de l'ion $^{32}\text{S}^-$ en régime stationnaire en fonction de la teneur en soufre en solution solide sursaturée dans une matrice de nickel pur (F. Christien). Mesure réalisée sur une microsonde ionique Cameca NanoSIMS 50. Ions primaires : Cs^+ , zone balayée par le faisceau primaire : $20 \times 20 \mu\text{m}$, courant primaire : 90 pA (soit 5.6×10^8 ions Cs^+ / s), énergie primaire : 16 keV .

II.2.2. La microsonde ionique « NanoSIMS 50 »

La microsonde ionique « NanoSIMS 50 » associe un faisceau primaire finement focalisé (jusqu'à moins de 50 nm suivant les conditions expérimentales) et un spectromètre de masse à secteur magnétique permettant l'acquisition simultanée de cinq espèces ioniques différentes. Les images sont formées sur le principe de la microscopie à balayage (cinq images ioniques acquises simultanément, et une image électronique). La conception du NanoSIMS est due à Georges Slodzian [86, 89]. L'instrument est actuellement commercialisé par la société française Cameca.

L'une des principales originalités de l'instrument est son optique coaxiale : à proximité de l'échantillon, les ions primaires et secondaires ont des trajets coaxiaux. Cela permet, par rapport aux systèmes conventionnels, de diminuer significativement la distance de travail (distance entre l'échantillon et la lentille objectif), et donc d'améliorer la résolution latérale, tout en gardant un très bon niveau de collecte des ions secondaires.

La résolution en masse ($\Delta m/m$) est de l'ordre de quelques 10^{-4} , suivant les conditions expérimentales, ce qui équivaut, pour reprendre le jargon de la communauté SIMS, à un « pouvoir de résolution en masse » ($m/\Delta m$) de quelques milliers. Ce type de résolution permet par exemple de séparer facilement les ions $^{32}\text{S}^-$ ($m = 31.972071 \text{ u}$) et $^{16}\text{O}_2^-$ ($m = 31.989829 \text{ u}$).

L'instrument fonctionne sous ultra-vide. Il est équipé d'une source Cs^+ (pour les éléments « plutôt électronégatifs ») et d'une source O^- (pour les éléments « plutôt électropositifs »). Avant introduction, les échantillons métalliques sont en général préparés par polissage métallographique conventionnel.

Nouvelles méthodes expérimentales pour la quantification de la ségrégation interfaciale

I. Introduction

La spectroscopie Auger est la technique de prédilection pour l'étude des ségrégations interfaciales. Il s'agit d'une « vraie » technique d'analyse de surface puisque sa résolution en profondeur est typiquement de quelques monocouches atomiques. Notre laboratoire dispose de cette technique depuis 2000. Le développement de méthodes d'analyse alternatives nous paraît cependant intéressant pour plusieurs raisons :

- L'un des principaux inconvénients de la spectroscopie Auger est, de notre point de vue, sa capacité limitée à l'analyse quantitative. Tout d'abord, dans la majorité des systèmes, plusieurs paramètres nécessaires à la quantification sont mal connus : épaisseur de la couche ségrégée, libre parcours moyen des électrons Auger, coefficients de rétrodiffusion, facteurs de sensibilités. De plus, plusieurs équations de quantification différentes sont utilisées dans la littérature. Selon la méthode de quantification choisie, le résultat peut varier significativement. Enfin, s'agissant des mesures sur faciès de rupture, l'orientation de la facette analysée, qui en général n'est pas prise en compte, peut influencer considérablement la mesure [90]. Tout ceci interdit pratiquement la comparaison de résultats provenant d'équipes de recherche différentes. Nous présentons à titre d'exemple sur la figure 18 des mesures de ségrégation intergranulaire du phosphore sur cinq échantillons d'acier. Les résultats obtenus par deux équipes distinctes (dont la nôtre) sur des échantillons identiques diffèrent par un facteur supérieur à deux.

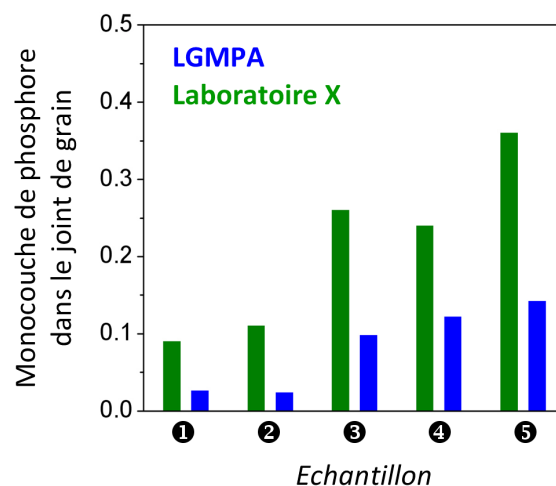


Figure 18 : Mesures Auger, par deux équipes différentes, de la ségrégation intergranulaire du phosphore dans cinq échantillons d'acier.

- L'analyse Auger de la ségrégation intergranulaire nécessite d'obtenir in-situ une rupture intergranulaire du matériau, ce qui est pénalisant à deux niveaux : d'une part, cela limite la possibilité d'analyse aux matériaux dont les joints de grains sont suffisamment fragiles ; d'autre part, au plan purement technique, la réalisation d'une rupture in-situ n'est pas chose aisée et les échecs sont nombreux.
- On peut remarquer enfin que les équipements permettant l'analyse Auger d'échantillons rompus in-situ sont très rares. A notre connaissance, il en existe deux dans le milieu académique français (IMN Nantes, Ecole des Mines de Saint-Etienne), et peut-être un dans l'industrie (ArcelorMittal, Maizières-les-Metz). Dans l'Europe entière, on en compte probablement moins de dix.

II. Analyse quantitative de la ségrégation interfaciale par microanalyse X à dispersion de longueur d'onde (WDS)

Le point de départ de cette activité de recherche est l'installation au LGMPA d'une microsonde électronique Cameca SX50, cédée par DCNS (Indret) en 2003. Peu après ma nomination à Nantes en 2004, le directeur du LGMPA de l'époque m'a proposé de prendre en charge l'instrument, ce que j'ai accepté. La microsonde a été cédée en 2009 à l'Institut de Physique du Globe (Michel Fialin, Jussieu). Les activités de microanalyse WDS ont alors été transférées sur notre microscope Zeiss Merlin, équipé d'un spectromètre similaire à ceux qui équipent les microsondes.

Outre les activités de microanalyse « conventionnelle » que j'ai mises en place dans le cadre de différents projets à partir de 2005, j'ai naturellement tenté de faire le lien entre cette technique et mes activités de recherche de l'époque sur la ségrégation interfaciale, ceci sur la base de deux constats :

- la très bonne sensibilité de l'instrument : de l'ordre de quelques ppm pour les éléments suffisamment « lourds » ($Z > 10$),
- l'existence de modèles quantitatifs pour l'étude des couches minces, développés en particulier par J.L. Pouchou à l'ONERA dans les années 80 et 90.

J'ai commencé à travailler sur la quantification de la ségrégation interfaciale par WDS en 2006 sur le système Ni-S, sans financement dédié. Ce travail s'est poursuivi en 2009-2010 dans le cadre du stage post-doctoral de Pawel Nowakowski. Parvenue à maturité, la méthode a été largement utilisée dans le cadre de la thèse de Marion Allart (2008-2009 / 2010-2012) qui portait sur la ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel en cours de déformation plastique à chaud.

Nous présentons ici deux articles publiés dans Surface Science. Le premier est issu du travail que j'ai mené de 2006 à 2008. Il porte majoritairement sur la ségrégation superficielle du soufre à la surface du nickel. La dernière partie est consacrée à la ségrégation intergranulaire du soufre dans un alliage Fe-Ni42. Les principaux objectifs de cet article étaient les suivants :

- Démontrer l'aptitude de la spectroscopie WDS à détecter la ségrégation d'une espèce en surface sous forme d'une fraction de monocouche,
- Proposer une procédure de quantification basée sur une approche multi-tension, traitée par un modèle dédié (logiciel Stratagem),
- Evaluer la statistique de mesure (limite de détection et précision) en fonction des conditions expérimentales (tension d'accélération, courant de faisceau),
- Démontrer la quasi-insensibilité de la technique à la contamination atmosphérique de surface.

Le deuxième article que nous présentons est issu en grande partie du stage post-doctoral de Pawel Nowakowski (2009-2010) que j'ai encadré. C'est la poursuite du développement présenté dans le premier article. On s'est focalisé essentiellement dans ce travail sur la mesure de ségrégation sur faciès de rupture intergranulaire. Ici aussi, c'est le système Ni-S qui a servi de matériau support. Les objectifs étaient les suivants :

- Rendre la méthode plus « productive » (il s'agit de pouvoir quantifier la ségrégation sur une quinzaine de facettes intergranulaires en quelques heures) en réalisant chaque mesure à une seule tension d'accélération,
- Simplifier la procédure de quantification pour éviter le recours systématique à un logiciel,
- Prendre en compte l'orientation géométrique de chaque facette intergranulaire analysée dans la quantification,
- Confirmer la quasi-insensibilité de la technique à la contamination atmosphérique de surface.



Measuring surface and grain boundary segregation using wavelength dispersive X-ray spectroscopy

F. Christien*, R. Le Gall

Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités, Polytech'Nantes, LGMPA, Rue Christian Pauc, BP 50609, F-44306 Nantes Cedex 3, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 March 2008

Accepted for publication 17 May 2008

Available online 23 May 2008

Keywords:

Surface segregation

Grain boundary segregation

Monolayer

EPMA

Wavelength dispersive X-ray spectroscopy

WDS

Quantification

Characterization methods

ABSTRACT

Electron probe microanalysis (EPMA) using wavelength dispersive X-ray spectroscopy (EPMA-WDS) is applied to the quantification of surface and grain boundary monolayer segregation. The case of sulphur segregation in nickel and nickel alloys is considered. It is evidenced that EPMA-WDS is able to detect sub-monolayer surface segregation. The sulphur segregation can be accurately quantified from the sulphur $K\alpha$ line relative intensity (ratio of the intensity measured on the sample and the intensity measured on a standard material) using the Stratagem™ software (analytical modelling of the X-ray emission in a stratified specimen based on the PhiRoZ model). The statistical accuracy of the technique and its detection limit are estimated to be as low as a few percents of a monolayer for reasonable counting times (\sim a few minutes). The advantages and drawbacks of EPMA-WDS with respect to Auger electron spectroscopy (AES) are discussed. The main advantage of EPMA-WDS is that it is almost insensitive to surface contamination and oxidation, which makes it possible to measure surface segregation on samples that have been in contact with atmosphere. The influence of specimen tilt is also discussed.

The technique is also applied to the measurement of sulphur segregation on the fracture surface of an iron–nickel alloy sample broken at high temperature. It is thus demonstrated that EPMA-WDS could be a very useful tool for failure analysis in the case of grain boundary fractures.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is well known that interfacial segregation can lead to dramatic degradation of metallic materials properties: sulphur grain boundary segregation for example causes a ductility loss of iron, nickel or copper alloys [1–3], while phosphorus grain boundary segregation is known to shift up the ductile-to-brittle transition temperature of steels [4–6]. Since the early 1970s, many metallurgists have been dealing with interfacial segregation (surface, grain boundary and interphase segregation). A quick bibliographic survey shows that at least 80% of the interfacial segregation studies published in the literature have been carried out using Auger electron spectroscopy (AES). The advantage of AES is its extreme sensitivity to the composition of the surface (a couple of atomic monolayers). Unfortunately, this advantage becomes a drawback when the surface to be analyzed is contaminated: AES analysis is so superficial that only the contamination layer is detected. As a consequence, AES analyses are always carried out in an ultra-high vacuum (UHV) chamber. Concerning grain boundary segregation analysis by AES, one has to get a grain boundary fracture in situ

(i.e. in the UHV chamber), so as to prevent any contamination and make the analysis of the fracture surface possible.

More recently, some authors showed that it was possible to detect grain boundary segregation using an elementary chemical analysis technique, such as energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), in a transmission electron microscope (TEM) (see for example the review paper in Ref. [7]). Concerning grain boundary segregation analysis, one advantage of this technique, with respect to AES, is that it does not require getting a grain boundary fracture. This is an advantage when one wants to study grain boundary segregation that does not induce any grain boundary brittleness. Nevertheless, the sample preparation for grain boundary segregation analysis by TEM is often difficult and the quantification is not easy. Secondary ion mass spectroscopy (SIMS) has also been occasionally used in segregation studies. The lateral spatial resolution was decreased to about 20 nm thanks to recent instrumental developments, which makes SIMS a very promising technique for grain boundary analysis [7,8]. Unfortunately, segregation measurements by SIMS are only semi-quantitative.

The work presented in this paper deals with electron probe microanalysis by wavelength dispersive X-ray spectroscopy (EPMA-WDS). This technique was developed in the early 1950s [9,10]. The first “microprobe” (MS46) was sold in 1958 by the firm Cameca (there are nowadays two microprobe providers: Cameca and Jeol). A “microprobe” consists of a scanning electron

* Corresponding author. Tel.: +33 2 40 68 31 72; fax: +33 2 40 68 31 99.

E-mail address: frederic.christien@univ-nantes.fr (F. Christien).

microscope (SEM) capable of delivering high probe currents (hundreds of nA), associated with several (3, 4 or 5) wavelength dispersive X-ray spectrometers. It also exists some WDS spectrometers (Oxford Instruments, EDAX, Thermo...) that one can set on a classical SEM.

Since 1950, several quantification models (ZAF corrections, MSG model [11,12], PAP and XPP models [13–15]) were developed for “bulk” analysis. There are all based on the assumption that the analyzed volume is homogeneous in composition. These models are currently used with both WDS and EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) for classical microanalysis. During the 1980s and 1990s, models for analysis of stratified samples (thin films) were proposed that make it possible to determine film thicknesses and compositions from relative intensity measurements using WDS or EDS. One of the most widely used tool is the Stratagem™ software [16–23] from the SAMx company [24].

One of the most interesting features of WDS is that it exhibits good peak-to-background ratios, which makes the technique very sensitive: the typical detection limit of WDS in conventional microanalysis is about some tens of wt. ppm (depending on the sample and the operating conditions). Furthermore, it has been demonstrated in the sixties and early seventies that EPMA-WDS is able to detect very small amounts of matter deposited (or segregated) onto a substrate: several authors were able to detect some fractions of a monolayer [25–30]. For example, the detection limit of EPMA-WDS for the quantification of oxygen in thin oxide films on tantalum was estimated to be as low as 10^{-9} g cm $^{-2}$ by Sewell and Mitchell in 1971 [27].

It is surprising to observe that since the early 1970s EPMA-WDS has remained almost completely unknown by metallurgists dealing with surface or grain boundary segregation. The aim of this paper is to demonstrate the ability of EPMA-WDS to detect and to accurately quantify interfacial segregation. Our work is focused on sulphur segregation (at surface and grain boundaries) in nickel and nickel alloys. The advantages and drawbacks of EPMA-WDS versus AES will be discussed.

2. Experimental details

The measurements presented in this paper were made using a Cameca SX50 microprobe. As already mentioned before, a microprobe consists of a SEM associated with several WDS spectrometers (4 in our case). Each spectrometer contains several mobile diffracting crystals used to disperse X-rays according to their wavelength following the Bragg law:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

where λ is the wavelength of the X-ray, n is the order of diffraction, d is the interplan distance in the crystal (or the interlayer distance in the case of a multilayer crystal), and θ the diffraction angle. The simultaneous movement of the crystal and the counter enables to scan a range of angle θ , which in turn corresponds to a range of wavelength. The spectrometer position is usually expressed in $\sin \theta$ (or sometimes in $10^5 \times \sin \theta$). Several diffracting crystals with different $2d$ values are available on the microprobe. Each crystal enables to scan a certain range of wavelength. The right crystal must be selected to measure the intensity of a particular line.

The diffracted X-ray intensity is measured thanks to a gaseous proportional counter and is expressed in number of counts per time unit and probe current unit. The intensity of a particular line (the sulphur K α line for example) is obtained by measuring the X-ray intensity at the spectral position corresponding to the top of the peak and then subtracting the background intensity. The background intensity at the peak position is obtained by measuring the background on the left and on the right of the peak and considering

a linear shape of background. The peak intensities are expressed in counts/s/nA.

The relative intensity is defined as

$$k = \frac{I}{I_{\text{std}}} \quad (2)$$

where I is the intensity (expressed in counts/s/nA) of a particular line (for example the K α line of sulphur) and I_{std} is the intensity of the same line measured on a “standard” material, that is to say a material containing a large amount of the considered element, homogeneous and of known composition (for example, a FeS $_2$ compound for sulphur).

3. Experimental procedure and measurements

A sample of pure nickel containing 7.2 wt. ppm of sulphur was cut to the dimensions $5 \times 10 \times 2$ mm and then polished until 1 μ m diamond paste. It was then carefully cleaned and annealed under vacuum for 112 h at 800 °C to provoke equilibrium sulphur surface segregation. Diffusion of sulphur in nickel [31] is fast enough at 800 °C to reach the surface equilibrium coverage ratio within 112 h. From the free energy of sulphur surface segregation ($\Delta G = 180$ kJ mol $^{-1}$ [32]), it can be shown that the sulphur surface equilibrium coverage ratio θ at 800 °C corresponds to saturation of the surface ($\theta = 1$). Furthermore, it has been demonstrated that saturation of a nickel surface by sulphur atoms ($\theta = 1$) corresponds approximately to the half of a monolayer [33,34], i.e. one atom out of two in the surface monolayer is a sulphur atom. Assuming that the surface monolayer has the same mean density as a (1 1 0) nickel plane [35], the expected sulphur density at the surface of the nickel sample after 112 h at 800 °C is 5.7×10^{14} atoms/cm 2 .

After annealing, the sample was transferred into the microprobe. Only the sulphur K α line was measured. The measurements were made in the “scanning” mode: the primary electron beam was scanning a $\sim 20 \times 20$ μ m area during X-ray counting. The standard material for sulphur is pyrite (FeS $_2$). A PET crystal with a $2d$ value of 8.75 Å was used and the peak position for the sulphur K α line was determined to be 61,402. Fig. 1 shows a scan of the S K α peak measured at 10 kV.

In order to quantify the sulphur surface segregation, the sulphur K α line relative intensity I/I_{std} was measured at different accelerating voltages. The peak height measurement needed for quantification does not require a complete scan of the peak as the one shown

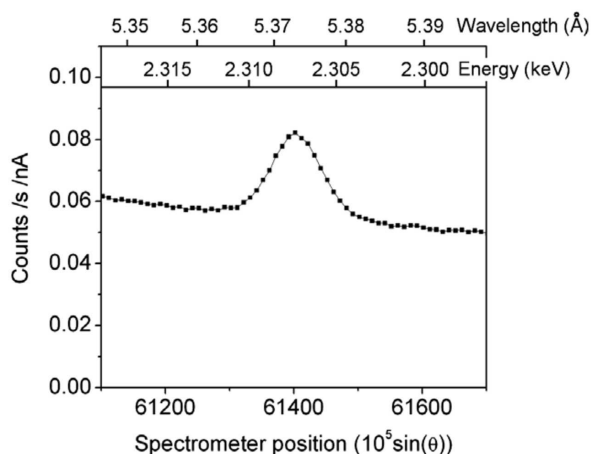


Fig. 1. Sulphur K α line measured at 10 kV on the nickel sample with a sulphur surface segregation monolayer. Counting time: 100 s per point. Beam current: ~ 1 μ A.

in Fig. 1. The peak height is obtained by measuring the number of counts at the peak maximum and then removing the background. The background at the peak position is obtained by interpolating the background measurements made on the left and the right of the peak (a linear shape of background is assumed). The background was measured at respectively -400 and $+400$ of the peak position. The beam current was about 450 nA for each accelerating voltages. The counting times on peak and background are presented in Table 1. The counting time was increased for low accelerating voltages where the number of counts becomes very low. The intensities measured on the nickel sample I and on the standard material (FeS_2) I_{std} , as well as the relative intensity I/I_{std} , for each accelerating voltage are presented in Table 1. The intensities I and I_{std} are plotted against accelerating voltage in Fig. 2. As expected, it is observed that for both the nickel sample and the standard material, the intensities decrease as the primary energy comes closer to the edge energy of the sulphur K shell ($E_K = 2.47$ keV [36]).

4. Quantification

The sulphur relative intensity I/I_{std} is plotted against accelerating voltage in Fig. 3. As expected, the sulphur relative intensity increases when accelerating voltage decreases, which indicates that the surface is sulphur-enriched. The Stratagem™ software was used to calculate the evolution of the relative intensity against accelerating voltage. The description of the Stratagem™ software is out of the scope of this paper. Some detailed descriptions can be found in the literature [16–19]. Some screenshots of the Stratagem™ software are also available at [24]. The stratified structure was defined in Stratagem™ as a pure nickel substrate with a surface layer of pure sulphur. It was checked that the bulk sulphur content of the nickel sample (7.2 wt. ppm) has an absolutely negligible effect on the Stratagem™ calculation. The mass thickness of the sulphur layer was adjusted so that the calculated curve fitted the experimental points as well as possible. The least squares method was applied and the best fit was obtained for a sulphur mass thickness of $0.042 \mu\text{g cm}^{-2}$, which corresponds to a density of 7.9×10^{14} atoms/cm². This value is a little higher than the expected value of 5.7×10^{14} atoms/cm² corresponding to half the density of a (110) nickel plane [32]. It should be noticed that the experimental value of 7.9×10^{14} atoms/cm² corresponds almost exactly to half the density of a (100) nickel plane (8.1×10^{14} atoms/cm²). It can be observed that the Stratagem™ calculation fits the experimental points very nicely. It should be mentioned that the physical model implemented in the Stratagem™ software is very well adapted to the case of a segregation

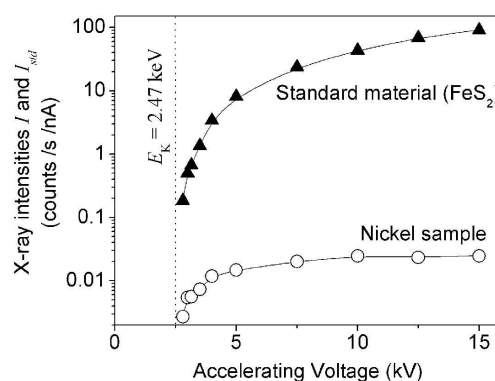


Fig. 2. Intensity of the sulphur K α line plotted against accelerating voltage on the FeS_2 standard material and on the nickel sample with a sulphur surface segregation monolayer.

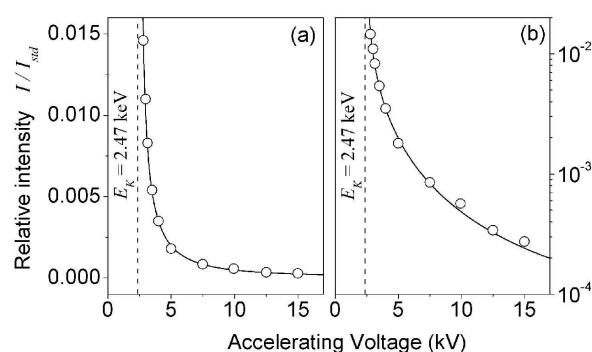


Fig. 3. Sulphur relative intensities versus accelerating voltage measured on the nickel sample with a sulphur surface segregation monolayer. Circles: experimental points. Lines: curves calculated with Stratagem™. Relative intensities are represented on (a) a linear and (b) a logarithmic scale.

monolayer because its thickness (~ 0.3 nm) is very low [19,20] with respect to the ultimate ionization depth of sulphur in nickel (~ 20 nm at 3 kV, ~ 700 nm at 15 kV).

Besides the quantification made from the Stratagem™ calculation, a Monte-Carlo simulation was also carried out using the Casino™ software [37]. Once again, the description of the Casino™ tool is out of the scope of this paper. Some detailed descriptions can be found in the literature [38–41]. Monte-Carlo simulations were carried out at 20 different accelerating voltages between 2.5 and 16.5 kV. For each accelerating voltage, two simulations have to

Table 1

WDS measurements of sulphur at different accelerating voltages on a nickel sample with a sulphur surface segregation monolayer

AV (kV)	Counting time on the sample (s)		Intensities measured on the sample (counts/s/nA) (10^{-3})			Intensities measured on the standard (FeS_2) (counts/s/nA)			Relative intensity $k = \frac{I}{I_{\text{std}}} (10^{-3})$	α constant ($C = \alpha \times k$) ($\mu\text{g cm}^{-2}$)
	t_{pk}	t_{Bg}	I_{pk}	I_{Bg}	$I = I_{\text{pk}} - I_{\text{Bg}}$	I_{pk}	I_{Bg}	$I_{\text{std}} = I_{\text{pk}} - I_{\text{Bg}}$		
2.8	500	200 (2×100)	7.7	5.0	2.7	0.189	0.005	0.184	14.6	2.9
3.0	500	200 (2×100)	11.1	5.7	5.4	0.503	0.005	0.498	11.0	3.8
3.15	500	200 (2×100)	12.5	6.9	5.6	0.679	0.006	0.673	8.3	5.1
3.5	250	100 (2×50)	16.0	8.7	7.3	1.36	0.010	1.35	5.4	7.8
4.0	250	100 (2×50)	24.0	12.2	11.8	3.39	0.014	3.38	3.5	12.0
5.0	250	100 (2×50)	32.0	17.2	14.8	8.11	0.024	8.09	1.8	23.3
7.5	100	100 (2×50)	55.8	35.7	20.1	23.8	0.082	23.7	0.85	49.4
10.0	100	100 (2×50)	81.0	56.5	24.5	43.4	0.155	43.3	0.57	73.7
12.5	100	100 (2×50)	106.6	83.2	23.4	68.8	0.232	68.5	0.34	123.5
15.0	100	100 (2×50)	136.4	111.7	24.6	91.4	0.290	91.1	0.27	155.6

AV: Accelerating voltage; t_{pk} : counting time at the peak position; t_{Bg} : counting time on the two background positions (left and right of the peak); I_{pk} : intensity measured at the peak position; I_{Bg} : background intensity at the peak position (interpolated from the left and right background measurements); α : proportionality constant between relative intensity and sulphur surface mass thickness C (expressed in $\mu\text{g cm}^{-2}$).

be run: one on the standard material (FeS_2) and one on the sample (defined as a pure nickel substrate coated with a sulphur monolayer the density of which can be adjusted to get the best fit with respect to the experimental relative intensities). For each simulation, 10,000 electron trajectories were calculated, which is enough to achieve a good statistical reliability. The simulations made on the standard material and on the sample give the sulphur $K\alpha$ line intensities I and I_{std} , respectively. I and I_{std} are expressed in arbitrary units. The relative intensity at each accelerating voltage is then calculated from Eq. (2). The results of the Monte-Carlo simulations are presented in Fig. 4 together with the experimental points and the results of the Stratagem™ calculation. The least squares method was applied and the best fit between Monte-Carlo simulations and experimental points was obtained for a sulphur mass thickness of $0.040 \mu\text{g cm}^{-2}$, which corresponds to a density of $7.5 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$. The result is very close to the one obtained by the Stratagem™ although the fit is not so good: at 2.8 kV, the relative intensity calculated by Monte-Carlo simulation is 15% higher than the experimental value whereas for all the accelerating voltages above 3.5 kV, the calculated value is slightly below the experimental one.

In order to underline the effect of sulphur surface segregation, the relative intensities measured for the sulphur segregated nickel surface are compared with the ones measured on a freshly polished nickel surface without segregated sulphur (Fig. 5). As expected, no sulphur is detected on the freshly polished surface. The slightly positive or negative measured relative intensities on the freshly polished surface correspond to the statistical uncertainty.

In order to give a detailed physical description of the technique, sulphur measurements were made here at 10 different accelerating voltages, which is rather time-consuming, especially at low voltage where the counting rate is rather low. But one single measurement at a given accelerating voltage is enough to quantify the sulphur segregation layer. Nevertheless, this accelerating voltage must be correctly chosen to get the best sensitivity and accuracy as discussed in the next section.

Since the amount of sulphur measured here is very low compared to the analyzed volume of matter, the effect of the sulphur concentration on the matrix corrections is negligible. It can then be considered that there is proportionality, at each accelerating voltage, between the intensity of the sulphur $K\alpha$ line I and the sulphur mass thickness C :

$$C = \alpha k = \alpha \frac{I}{I_{\text{std}}} \quad (3)$$

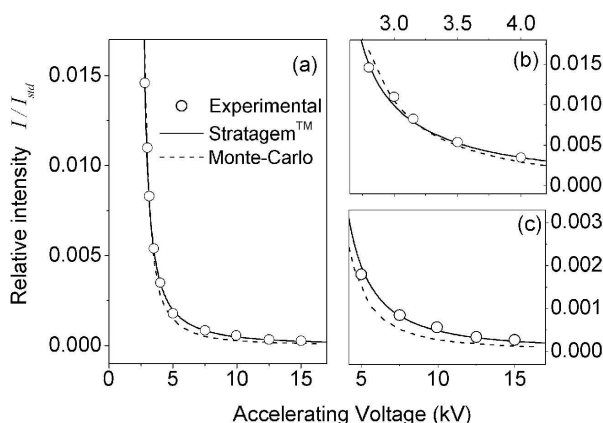


Fig. 4. Experimental results, Stratagem™ calculation and Monte-Carlo simulation (Casino™). (a) General view; (b) low voltage detailed view; (c) high voltage detailed view.

It should be noticed that α depends on the accelerating voltage. Considering the sample studied here ($C = 0.042 \mu\text{g cm}^{-2}$), α can be calculated for each accelerating voltage from the k values (see Table 1). α cannot be expressed by a simple analytical mathematical equation. This is why a tool (like Stratagem™) that models the X-ray emission and absorption inside the sample and inside the standard is needed for the quantification.

5. Statistical accuracy and sensitivity of the technique

We will try in the following to estimate the statistical accuracy and sensitivity of the technique presented above. First, it should be noticed that not so many experimental points as in Fig. 3 are required to determine the sulphur mass thickness. Only one measurement at a given accelerating voltage should be enough. This accelerating voltage must be correctly chosen to get the best statistical accuracy and sensitivity.

From the statistical analysis proposed by Ancy et al. (Eq. (16) in [42]), one can derive an expression of the confidence interval ΔC of the measured sulphur mass thickness C :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta k}{k} = \frac{2\chi}{I} \sqrt{\frac{I + 2I_{\text{Bg}}}{Bt}} \quad (4)$$

k is the relative intensity of the sulphur $K\alpha$ line; I , the intensity of the sulphur $K\alpha$ line (counts/s/nA); I_{Bg} , the background intensity (counts/s/nA); B , the beam current (nA); t , the counting time (for the sake of simplicity, it was assumed to be the same for peak and background measurement); χ , the square root of the χ^2 function (χ depends on the chosen confidence degree).

From Eqs. (3) and (4), it becomes

$$\Delta C = \frac{2\alpha\chi}{I_{\text{std}}} \sqrt{\frac{CI_{\text{std}} + 2\alpha I_{\text{Bg}}}{\alpha Bt}} \quad (5)$$

For $\chi = 1$, the confidence degree is approximately 68% (i.e. the probability of one measurement to be inside the confidence interval is 0.68) and the confidence interval can be expressed as twice the standard deviation. The standard deviation σ is then

$$\sigma = \frac{\alpha}{I_{\text{std}}} \sqrt{\frac{CI_{\text{std}} + 2\alpha I_{\text{Bg}}}{\alpha Bt}} \quad (6)$$

From the values reported in Table 1, σ was calculated and plotted against accelerating voltage (Fig. 6a) for a beam current of 450 nA and a counting time of 250 s (on both peak and background), which corresponds approximately to the experimental conditions we used (see Table 1).

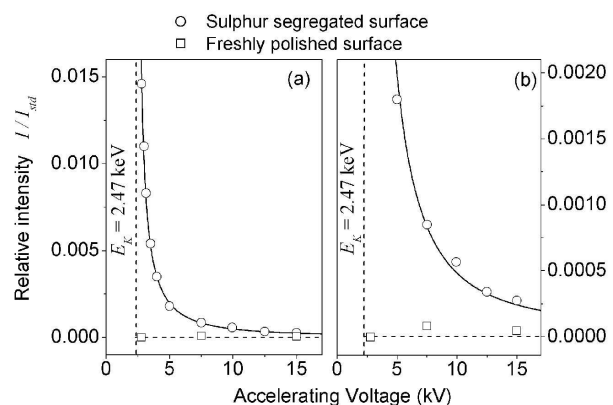


Fig. 5. Sulphur relative intensity versus accelerating voltage measured on the nickel sample with a sulphur surface segregation monolayer and on a freshly polished nickel surface. (a) Large view; (b) detailed view (low relative intensities).

Let us now consider the sensitivity of the technique. One can calculate the detection limit assuming that the sulphur K α line is detectable as soon as the peak height H (expressed in counts) exceeds three times the standard deviation of the background height H_{Bg} (expressed in counts). H_{Bg} follows a Poisson's law and its standard deviation can be expressed as $\sqrt{H_{Bg}}$. The detection limit is then reached when $H = 3\sqrt{H_{Bg}}$. From this criterion, it is possible to derive the expression of the detection limit:

$$C_{lim} = \frac{3\alpha}{I_{std}} \sqrt{\frac{I_{Bg}}{Bt}} \quad (7)$$

From the values reported in Table 1, C_{lim} was calculated and plotted against accelerating voltage (Fig. 6b) for a beam current of 450 nA and a counting time of 250 s. Both the standard deviation and detection limit curves have the same shape. At low voltages (<4 kV), one can observe a degradation of statistical accuracy and sensitivity. This is due to the fact that the primary energy is too close to the edge energy of the sulphur K shell ($E_K = 2.47$ keV [36]) and then the intensity I_{std} in Eqs. (6) and (7), respectively become very small. At high voltages (>10 kV), one can also observe a slight degradation of accuracy and sensitivity that is related to an increase of the background intensity I_{Bg} with accelerating voltage. The accelerating voltage corresponding to the best accuracy and sensitivity is around 7 kV, although there is almost no difference in accuracy and sensitivity between 4 and 10 kV. For a beam current of 450 nA and a counting time of 250 s on both peak and background, the detection limit in this range of accelerating voltage (4–10 kV) is about $0.003 \mu\text{g cm}^{-2}$ and the standard deviation of the sulphur mass thickness is $0.002 \mu\text{g cm}^{-2}$, i.e. about 5% of the measured sulphur mass thickness ($C = 0.042 \pm 0.002 \mu\text{g cm}^{-2}$).

Fig. 7 shows the relative standard deviation σ/C and the detection limit at 7.5 kV as a function of Bt (the beam current times the counting time) calculated from Eqs. (4) and (7). They both decrease as $1/\sqrt{Bt}$. It should be noticed that for $Bt = 10^6$ nA s ($B = 1000$ nA and $t = 1000$ s for example), the detection limit is as low as $0.001 \mu\text{g cm}^{-2}$ of sulphur, which corresponds to 1% of the density of a (100) nickel plane. Moreover, for $Bt = 10^6$ nA s, a sulphur mass thickness of $0.01 \mu\text{g cm}^{-2}$ can be measured with a relative standard deviation of less than 10%.

6. Influence of surface contamination and oxidation

It is well known that the surface of a metal sample after long time exposure to atmosphere undergoes contamination (adsorbed hydrocarbons) and oxidation. We will show in the following that surface contamination and oxidation has no effect on the measurement of a sulphur segregation monolayer by EPMA-WDS. After the

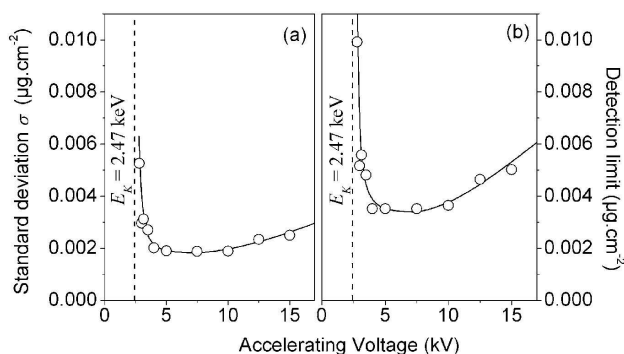


Fig. 6. (a) Standard deviation σ and (b) detection limit calculated from Eqs. (6) and (7), respectively against accelerating voltage for a 450 nA beam current and a 250 s counting time. The lines correspond to a Bezier interpolation of the points.

first sulphur surface segregation measurements were made, some new measurements were carried out again 20 months later. For 20 months, the sample was simply kept in a clean box at room temperature and atmospheric pressure. Fig. 8 compares the new measurements with the previous ones. It can be observed that keeping the sample at atmospheric pressure for 20 months has absolutely no effect on the sulphur segregation measurement, although slight surface contamination or oxidation has probably taken place in 20 months.

The contamination layer (carbon) and the oxide layer (NiO) were then measured using the Stratagem™ technique at three different accelerating voltages (5, 10 and 15 kV). A PC2 crystal ($2d = 95.131 \text{ \AA}$) was used for the measurement of carbon and oxygen. A Fe₃C carbide and a nickel–manganese oxide were used as standard materials, respectively for carbon and oxygen. Attention was paid to the “beam contamination” effect (not too high beam currents and counting times were chosen on a given area) in order to avoid carbon surface enrichment during analysis. The results are shown in Fig. 9. The contamination layer was assumed to be pure carbon and the oxide layer was supposed to be NiO. The oxide layer was supposed to be under the carbon contamination layer. The carbon mass thickness on the specimen is found to be $0.225 \mu\text{g cm}^{-2}$ and the NiO mass thickness is found to be $1.3 \mu\text{g cm}^{-2}$, which corresponds to a NiO thickness of 1.9 nm (NiO density: 6.8 g cm^{-3} [43]). The contamination and oxidation were not measured at the time of the first sulphur segregation measurements. They were measured only after 20 months. Nevertheless, it is likely that these

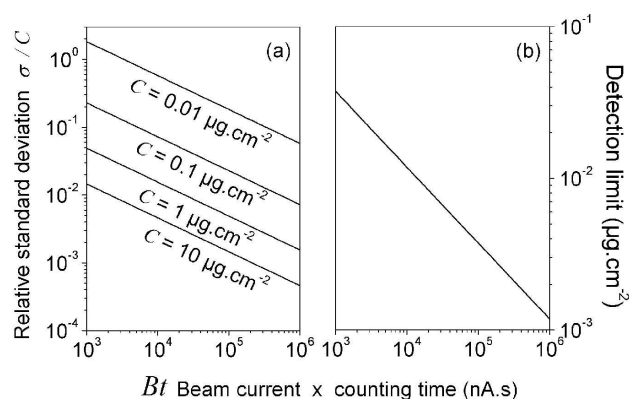


Fig. 7. Relative standard deviation σ/C plotted for several values of C (a) and detection limit (b) as a function of Bt at 7.5 kV. Calculation from Eqs. (4) and (7).

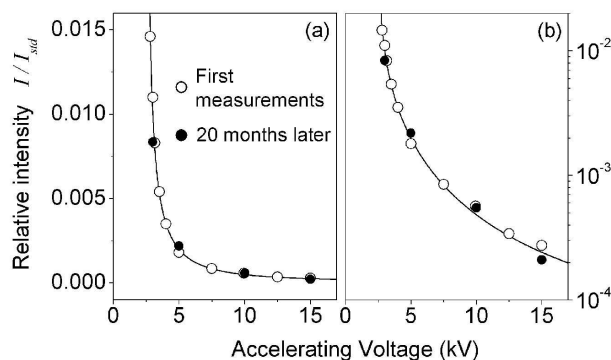


Fig. 8. Sulphur relative intensities versus accelerating voltage measured on the nickel sample with a sulphur surface segregation monolayer. (○) first measurements. (●) measurements made on the same sample 20 months later. (a) Linear scale, (b) logarithmic scale.

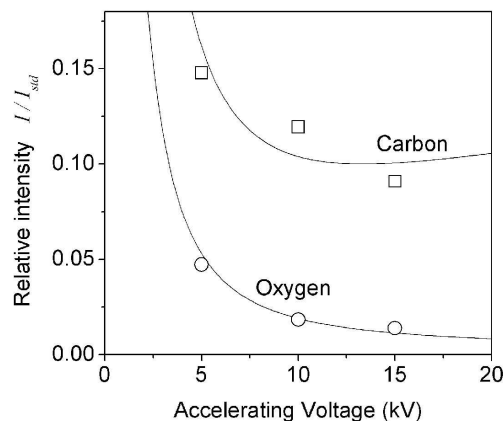


Fig. 9. Carbon and oxygen relative intensity measured on the nickel sample after 20 months exposure to atmosphere.

layers formed quite soon after the segregation annealing (112 h at 800 °C). Concerning the oxide layer, it is even possible that it formed during the segregation annealing although the annealing was made under secondary vacuum ($\sim 10^{-6}$ mBar).

Knowing the mass thickness of the carbon contamination layer and the oxide layer, it is possible to take them into account in the Stratagem™ calculation of the sulphur mass thickness. Fig. 10 shows the Stratagem™ calculation for sulphur in three different geometrical configurations. It can be concluded from Fig. 10 that the carbon-rich contamination layer and the oxide layer have no effect on the sulphur segregation measurement since they do not affect the sulphur curve whatever their position with respect to the sulphur layer. The advantage of this is that it is not needed to take the surface contamination and oxidation into account in the sulphur segregation measurement, at least for slight contamination and oxidation as presented here.

The influence of the “beam contamination effect” on the sulphur segregation measurement was also investigated. Indeed, it is well known that impacting the surface of a sample with a high-voltage accelerated electron beam leads to contamination of the sample surface by adsorption of hydrocarbon molecules, even in a secondary vacuum chamber. In order to test the influence of the “beam contamination effect” on the sulphur segregation measurement, the following experiment was carried out: the beam was set in the spot mode and 50 analyses were carried out on the same point at an accelerating voltage of 10 kV and a beam current of 120 nA. Carbon and sulphur were measured at the same time using two different spectrometers. The total counting time for one analysis was 120 s (60 s on peak + 2×30 s on background). For each of the 50 analyses, the carbon mass thickness was calculated using Stratagem™. Fig. 11 shows the carbon mass thickness and the sulphur relative intensity I/I_{std} as a function of the number of analyses. It is observed that the mass thickness of the carbon-rich contamination layer increases with time. Contamination peaks corresponding to adsorption-desorption effects are also observed. The interesting conclusion here is that the sulphur relative intensity¹ I/I_{std} is not affected by the growing of the carbon-rich contamination layer, even after focusing the beam on the same spot for more than 1 h. It can then be concluded that the “beam contamination” effect has no influence on the sulphur segregation measurement.

¹ It should be noticed that the scattering of the sulphur relative intensity I/I_{std} in Fig. 11 is rather high because of the “small” beam current (120 nA) and counting time (60 s); the relative standard deviation of the sulphur I/I_{std} values presented in Fig. 11 is of 20.2%, which is consistent with the prediction of Fig. 7.

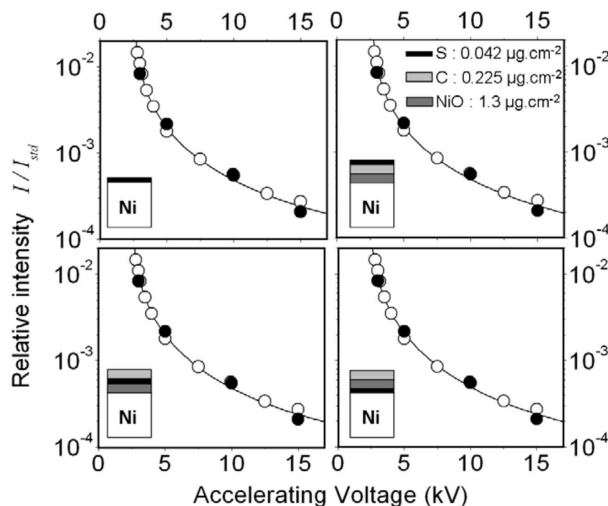


Fig. 10. Influence of the carbon-rich contamination layer and the oxide layer on the sulphur I/I_{std} curve calculated by Stratagem™.

7. EPMA-WDS versus AES

As already mentioned in the introduction of this paper, Auger electron spectroscopy has been the most widely used technique for the last three decades for the study of interfacial segregation because of its extreme sensitivity to the surface composition. Table 2 shows a comparison of the two techniques (AES and EPMA-WDS).

7.1. Sensitivity to surface contamination and oxidation

It is well known that AES is very sensitive to surface contamination and oxidation. As soon as the surface of a sample has been in contact with the atmosphere, it becomes difficult to analyze it with AES. For example, it was not possible to detect any Auger sulphur peak on the nickel sample that was used for the EPMA measurements after 20 months exposure to atmosphere, because the sulphur Auger electrons (152 eV) are totally absorbed by the contamination layer. Nevertheless, the Auger quantification of the sulphur surface segregation on that sample would have been possible after in situ sputtering of the contamination layer [44].

On the contrary, it has been demonstrated that EPMA-WDS is almost insensitive to surface contamination and oxidation (see Figs. 8 and 10). This is undoubtedly the main advantage of EPMA-WDS with respect to AES. EPMA-WDS makes it possible to measure surface segregation on samples which have undergone long time exposure to atmosphere, which is not possible with AES.

7.2. Quantification models

Let us consider now the problem of quantification of surface segregation by AES. In the case of a sulphur segregation monolayer on a nickel substrate, the sulphur surface content X can be determined from Eq. (8) [45]:

$$X = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{a}{\lambda \cos \theta}\right)} \frac{\frac{H_S}{S_S}}{\frac{H_S}{S_S} + \frac{H_{Ni}}{S_{Ni}}} \quad (8)$$

where λ is the attenuation length of the sulphur Auger electrons, θ is the angle of emission (angle between the specimen surface normal and the Auger analyser axis), a is the thickness of the segregated layer, H_S and H_{Ni} are respectively the sulphur peak height

and the nickel peak height measured on the Auger spectrum, S_S and S_{Ni} are the sulphur and nickel sensitivity factors available in the literature [46]. Larère et al. [33] measured a H_S/H_{Ni} ratio of 1.1 by AES after long time annealing at 800 °C of a 20 wt. ppm sulphur containing nickel. Although the sulphur bulk content of their nickel (20 wt. ppm) is different from ours (7.2 wt. ppm), the sulphur surface content after long time annealing at 800 °C should be the same in both case (the equilibrium value at 800 °C for 7.2 and 20 wt. ppm bulk contents is the same). From the H_S/H_{Ni} ratio of 1.1, it is possible to determine the sulphur surface content X from Eq. (8). Considering the following values taken from [33]: $a = 0.25$ nm, $\lambda = 0.5$ nm, $\cos \theta = 0.74$, one finds: $X = 0.52$.

The result of the AES quantification is different in nature from the result of EPMA-WDS. AES quantification gives a surface fractional monolayer content of sulphur, whereas EPMA-WDS gives a sulphur quantity per surface unit ($\mu\text{g cm}^{-2}$). In order to compare the AES and the EPMA-WDS quantification, one has to make an assumption about the atomic density of the segregated surface monolayer. Considering for example that the surface monolayer has the same density as a (110) nickel plane (1.14×10^{15} atoms/ cm^2) [35], the AES quantification leads to a sulphur mass thickness of $0.032 \mu\text{g cm}^{-2}$, which is slightly lower than the EPMA-WDS result ($0.042 \mu\text{g cm}^{-2}$). But considering now that the surface monolayer has the same density as a (100) nickel plane (1.61×10^{15} atoms/ cm^2), the AES quantification leads to a sulphur mass thickness of $0.045 \mu\text{g cm}^{-2}$, which is this time very close to the EPMA-WDS result.

It has been demonstrated that EPMA-WDS measurements of very thin surface layers lead to very good quantitative results when the experimental data are processed by the Stratagem™ software [16,17]. Indeed, the quantification model (PhiRoZ) and the database (physical constants needed for the calculation of the I/I_{std} ratio) that are implemented in the Stratagem™ software are very reliable, especially in the case of very thin surface layers [17,18]. For these reasons, it is the authors' opinion that EPMA-WDS is a reliable quantitative technique for the study of surface segregation.

7.3. Statistical accuracy and detection limit

Typical detection limit and accuracy of AES are of the order of a couple of percents of a monolayer. This corresponds to a few $10^{-3} \mu\text{g cm}^{-2}$ of sulphur. From Fig. 7, it can then be concluded that detection limit and accuracy of EPMA-WDS compare favourably with AES as soon as beam currents of several hundreds of nA and counting time of tens or hundreds of seconds are chosen.

7.4. Time of analysis

From the calculations of statistical accuracy made in a previous section (Figs. 6 and 7), it can be concluded that the sulphur segregation on our sample can be quantified by EPMA-WDS with a 5% statistical accuracy within 500 s (250 s counting time on peak and 250 s counting time on background) with a 450 nA beam current. This would correspond to a 225 s time of analysis at 1000 nA (a 1000 nA beam current is easily achievable on most microprobes). It can be concluded that times of analysis with EPMA-WDS are higher than with AES where the sulphur peak on our sample could have been measured with the same accuracy in a couple of seconds and a complete spectrum in some tens of seconds.

7.5. Qualitative analysis

One of the main advantages of AES versus EPMA-WDS deals with qualitative analysis. With AES, it takes only a few minutes to record a spectrum that enables to quickly identify all the chemical species on the specimen surface. It is then very well adapted to

Table 2

Comparison between EPMA-WDS and AES

	EPMA-WDS	AES
Sensitivity to surface contamination and oxidation	☺	☹
Quantification models	☺	☺
Statistical accuracy and detection limit	☺	☺
Time of analysis	☹	☺
Qualitative analysis	☹	☺
Sensitivity to solute bulk content	☹	☺

qualitative analysis, which is absolutely not the case for EPMA-WDS. A fast scan of a wide wavelength range by EPMA-WDS will enable to identify the main elements in bulk, but it will not detect a surface segregation monolayer, that could be detected only with very long counting times. For example, the narrow wavelength scan shown in Fig. 1 took more than one hour to clearly evidence the sulphur $K\alpha$ line. That is why EPMA-WDS is not well adapted to qualitative analysis contrarily to AES. For a given material, it is then better to have identified the possible surface segregated species before measuring them by EPMA-WDS.

7.6. Sensitivity to solute bulk content

The last comment about the comparison between EPMA-WDS and AES concerns the influence of solute bulk concentration. Let us consider first the case of sulphur surface segregation on a metallic sample. The contribution of sulphur bulk content to the sulphur Auger signal is absolutely negligible since the typical analyzed depth with AES is about 1 nm only and furthermore, the sulphur bulk content in metals (typically a couple of wt. ppm or tens of wt. ppm) is usually below the AES detection limit. As far as EPMA-WDS is concerned, the analyzed depth is much larger than with AES: the ultimate ionization depth of sulphur in nickel is about 20 nm at 3 kV and 700 nm at 15 kV. Nevertheless, it can be easily demonstrated by a Stratagem™ calculation that, even at 15 kV, a sulphur bulk content as low as 7.2 wt. ppm has a negligible contribution to the sulphur peak height with respect to the sulphur surface layer. Let us consider now the case of phosphorus surface segregation on a steel specimen. The typical phosphorus content in steel is around 200 wt. ppm. As far as AES is concerned, the contribution of phosphorus bulk content to the phosphorus Auger signal is negligible for the same reasons as explained above for sulphur. On the other hand, the phosphorus bulk contribution would not be negligible any longer with EPMA-WDS. It is expected that the phosphorus bulk contribution will degrade the detection limit and accuracy of the segregated phosphorus measurement by EPMA-WDS since the bulk contribution is in fact equivalent to an increase of the background intensity I_{Bg} (see Eqs. (6) and (7)). Furthermore, as surface segregation occurs, the phosphorus bulk content beneath the surface cannot be considered flat and constant with time, specially at the beginning of the segregation process [47], and this should be taken into account in the quantification. The quantification of surface segregation by EPMA-WDS in the case where solute bulk contribution is not negligible will be discussed in a future work.

8. Influence of specimen tilt

The influence of specimen tilt on the surface sulphur segregation measurement was tested. The same specimen of nickel with a sulphur surface segregation monolayer was used. Both the I and I_{std} intensities were measured with a tilt angle of 60° (the tilt angle is defined as the angle between the sample surface normal

Table 3
WDS measurements of sulphur at different accelerating voltages on a 60° tilted nickel sample with a sulphur surface segregation monolayer

AV (kV)	Counting time on the sample (s)		Intensities measured on the sample (counts/s/nA) (10 ⁻³)			Intensities measured on the standard (FeS ₂) (counts/s/nA)			Relative intensity $k = \frac{I}{I_{std}}$ (10 ⁻³)	α constant (C = $\alpha \times k$) (μg cm ⁻²)
	t_{pk}	t_{Bg}	I_{pk}	I_{Bg}	$I = I_{pk} - I_{Bg}$	I_{pk}	I_{Bg}	$I_{std} = I_{pk} - I_{Bg}$		
2.8	210	420 (2 × 210)	11.1	5.2	5.8	0.445	0.005	0.439	13.3	3.2
3.0	150	300 (2 × 150)	13.1	6.2	6.9	0.828	0.007	0.821	8.4	5.0
3.15	120	120 (2 × 60)	13.5	6.2	7.3	0.939	0.006	0.932	7.9	5.3
3.5	120	120 (2 × 60)	22.6	7.9	14.7	2.29	0.012	2.28	6.5	6.5
4.0	120	120 (2 × 60)	35.4	13.5	21.9	4.37	0.015	3.38	5.0	8.4
5.0	80	80 (2 × 40)	55.4	18.6	36.9	10.2	0.028	10.2	3.6	11.7
7.5	60	120 (2 × 60)	104.3	38.1	66.3	36.3	0.078	36.2	1.8	23.3
10.0	60	120 (2 × 60)	212.5	97.2	115.2	94.5	0.190	94.3	1.2	35.0
12.5	60	120 (2 × 60)	258.6	141.5	117.1	143.1	0.240	142.9	0.82	51.2
15.0	60	120 (2 × 60)	301.1	182.6	118.5	187.9	0.357	187.5	0.63	66.7

AV: Accelerating voltage; t_{pk} : counting time at the peak position; t_{Bg} : counting time on the two background positions (left and right of the peak); I_{pk} : intensity measured at the peak position; I_{Bg} : background intensity at the peak position (interpolated from the left and right background measurements); α : proportionality constant between relative intensity and sulphur surface mass thickness C (expressed in μg cm⁻²).

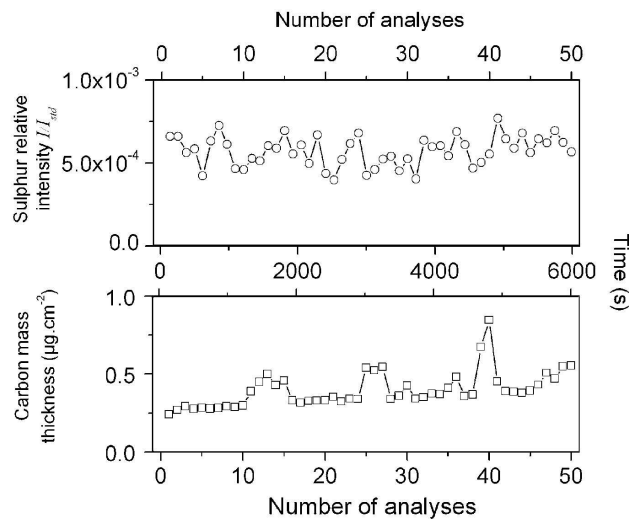


Fig. 11. Influence of the “beam contamination” effect on the relative intensity of sulphur.

and the electron beam). A zero azimuth angle between the sample surface normal and the WDS detector was chosen. The beam current was about 450 nA for each accelerating voltages. The results are reported in Table 3. The relative intensities I/I_{std} are plotted against accelerating voltage for the tilted and non-tilted samples in Fig. 12. The Stratagem™ calculation was also carried out for the tilted sample (dashed line Fig. 12) considering the same sulphur mass thickness as the one determined from the measurements made on the non-tilted sample ($C = 0.042 \mu\text{g cm}^{-2}$). The Stratagem™ calculation does not fit the experimental values as nicely as for non-tilted specimen: the calculated values are overestimated at low voltage and underestimated at high voltage.

The advantage of tilting the specimen is to significantly improve both statistical accuracy and sensitivity. Fig. 13 shows the sulphur $K\alpha$ line intensity I and the background intensity I_{Bg} against accelerating voltage. It is observed that tilting the specimen significantly increases the sulphur $K\alpha$ line intensity: at 10 kV, I is 4.7 times higher for the tilted specimen. This is due to the fact that the interaction volume is closer to the surface when the specimen is tilted, so that the number of interactions of the primary electrons with the sulphur surface monolayer is significantly higher. The background intensity is also a little higher: at 10 kV, I_{Bg} is 1.7 times higher for the tilted specimen (this is due to a reduced absorption of the Bremsstrahlung emission in the tilted specimen). The stan-

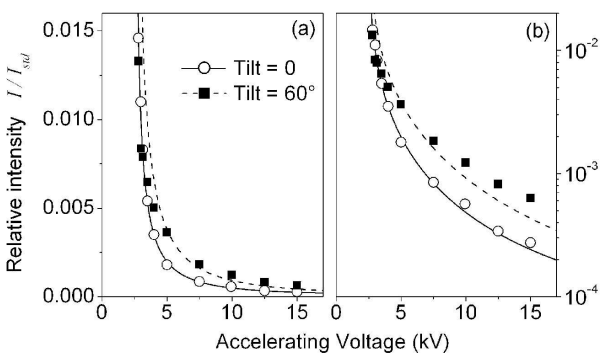


Fig. 12. Sulphur relative intensity versus accelerating voltage measured on the nickel sample with a sulphur surface segregation monolayer. Symbols: experimental points (squares: 60° tilted sample, circles: non-tilted sample). Lines: curves calculated with Stratagem™. Relative intensities are represented on (a) a linear and (b) a logarithmic scale.

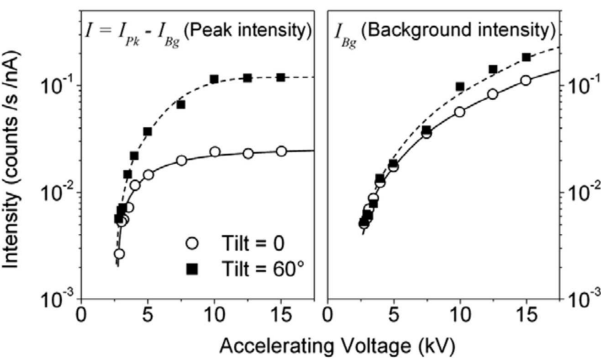


Fig. 13. Peak and background intensity of the sulphur $K\alpha$ line versus accelerating voltage measured on the nickel sample with a sulphur surface segregation monolayer. Symbols: experimental points (squares: 60° tilted sample, circles: non-tilted sample).

dard deviation and the detection limit were calculated for the tilted specimen using Eqs. (6) and (7) for each accelerating voltage. As expected, it is observed that both the statistical accuracy and the detection limit are three times better for the tilted specimen (Fig. 14) at least when the accelerating voltage is greater than 5 kV.

We have demonstrated here that tilting the specimen significantly improves the peak-to-background ratio and then, the statis-

tical accuracy and sensitivity. The tilt and azimuth angles can be taken into account into the Stratagem™ calculation although the calculation does not fit the experimental data as nicely as for the non-tilted specimen. It should be mentioned that the tilt angle to be taken into account in the Stratagem™ calculation must be accurately known.

9. Application to grain boundary segregation

EPMA-WDS will now be applied to the measurement of sulphur grain boundary segregation in a FeNi42 alloy. The alloy contains 30 wt. ppm sulphur. A tensile test was performed on a cylindrical tensile specimen of FeNi42 at 850 °C with an Ar/H₂ protective atmosphere at a deformation rate of $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. It has been demonstrated that in this temperature range, FeNi alloys are brittle with fully intergranular fracture due to sulphur grain boundary segregation during tensile test [48,49]. After the tensile test, the broken tensile specimen was introduced into the microprobe. It was checked that the fracture was fully intergranular (Fig. 15). A large and smooth grain boundary facet was chosen for analysis. Sulphur and oxygen were measured using their K α line at 5, 8, 10 and 15 kV. Particular attention was paid to the orientation of the chosen grain boundary facet with respect to the spectrometers used for sulphur and oxygen measurement. The tilt angle of the facet (angle between the normal to the facet and the electron primary beam) was measured using the optical microscope of the microprobe: the altitude z of three points (chosen inside the ana-

lyzed area) with different x and y coordinates was determined by getting those points in optical focus. The tilt angle could then be determined from the space coordinates x , y , z of the three points. The azimuth angles of the facet with respect to the spectrometers used for sulphur and oxygen measurement were also determined. The tilt angle was determined to be 64.5° and the azimuth angle was 62.4° for the “sulphur” spectrometer and 57.6° for the “oxygen” spectrometer. It should be noticed that the determination of the geometrical orientation of the analyzed grain boundary facet with respect to the spectrometers using the optical microscope was possible here thanks to the very large grain size of the FeNi alloy. This would not have been possible for an alloy with a grain size of a few microns or tens of microns.

The same geometrical conditions – tilt and azimuth – were used for the recording of the sulphur and oxygen standards. The electron beam conditions were similar to those used for the nickel sample analysis detailed in a previous section.

The experimental results are shown in Fig. 16. The oxygen can be attributed to an oxide layer that formed on the fracture surface during the tensile test or during cooling of the broken tensile specimen from 850 °C to room temperature (despite the protective Ar–H₂

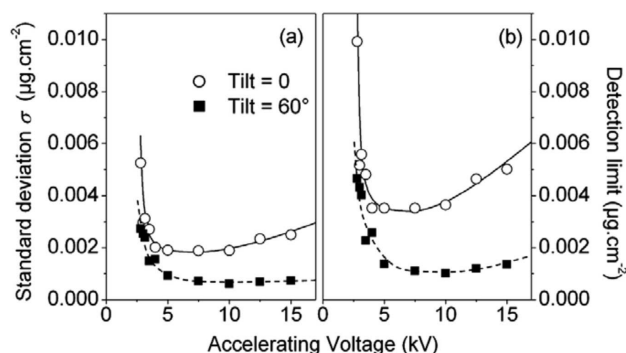


Fig. 14. (a) Standard deviation σ and (b) detection limit of the sulphur surface concentration calculated from Eqs. (6) and (7), respectively against accelerating voltage for a 450 nA beam current and a 250 s counting time. Squares: 60° tilted sample, circles: non-tilted sample. The lines correspond to a Bezier interpolation of the points.

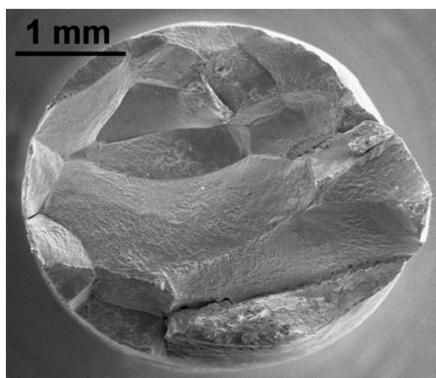


Fig. 15. Fracture surface of the FeNi broken tensile specimen exhibiting fully intergranular decohesion.

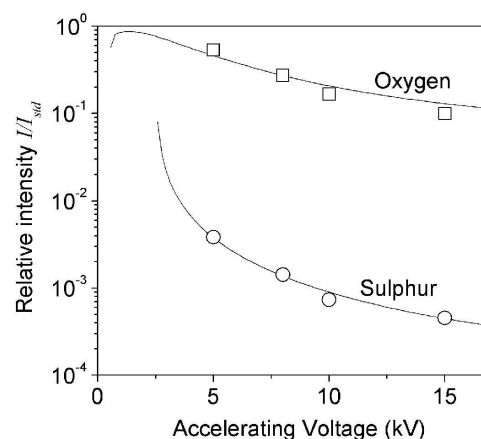


Fig. 16. Sulphur and oxygen relative intensity versus accelerating voltage measured on the fracture surface of the FeNi broken tensile specimen.

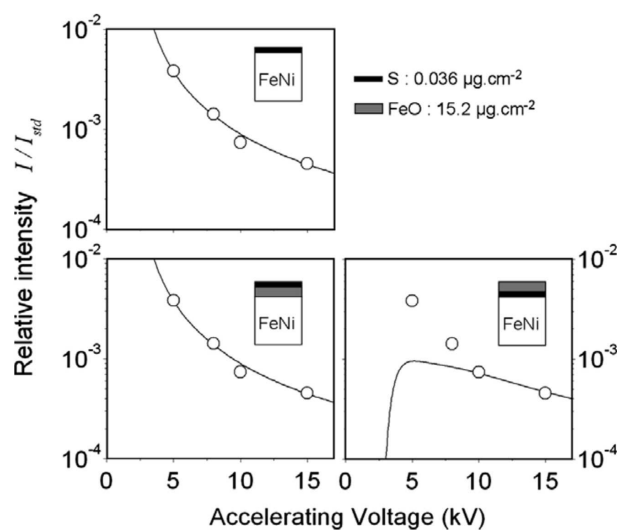


Fig. 17. Influence of the oxide layer on the sulphur I/I_{std} curve calculated by Stratagem™.

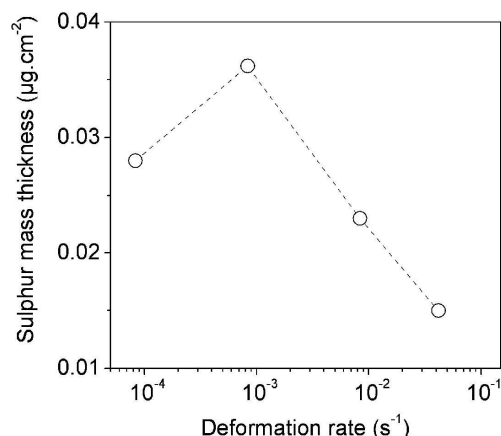


Fig. 18. Influence of the tensile deformation rate of the FeNi alloy on the sulphur grain boundary segregation measured by EPMA-WDS.

atmosphere). It was assumed that this oxide layer was FeO [50]. The processing of the experimental data by Stratagem™ (taking into account the right azimuth and tilt angle) gives a sulphur mass thickness of $0.036 \mu\text{g cm}^{-2}$ and FeO mass thickness of $15.3 \mu\text{g cm}^{-2}$, corresponding to a FeO thickness of 25.4 nm (FeO density: 6.03 g cm^{-3} [51]). Furthermore, it can be concluded from Fig. 17 that the oxide layer is located beneath the sulphur layer. Indeed, it is not possible to get a good fit between the sulphur experimental points and the Stratagem™ calculated curve with an oxide layer located upon the sulphur layer. It should be noticed that a Stratagem™ calculation without taking any oxide layer into account (Fig. 17) leads to the same sulphur mass thickness ($0.036 \mu\text{g cm}^{-2}$).

The sulphur segregation was then measured on several other broken tensile specimens as a function of the deformation rate (Fig. 18). For each sample, the sulphur was measured at three different accelerating voltages (8, 10 and 15 kV). The oxygen was not measured and no oxide layer was taken into account in the Stratagem™ calculation. Fig. 18 suggests that there is a strong and complex dependence of sulphur segregation level with deformation rate that suggests a dynamic embrittlement mechanism rather than an equilibrium one. But this discussion is out of the scope of this paper and will be published elsewhere.

10. Conclusion

In this study, we have demonstrated the ability of EPMA-WDS to detect and to quantify surface and grain boundary segregation. The detection limit is as low as a few percents of a monolayer for reasonable counting times (some minutes). This sensitivity can even be significantly improved by tilting the specimen. The main advantage of EPMA-WDS with respect to AES is that it is almost insensitive to surface contamination and oxidation, which makes it possible to measure surface segregation on samples that have been in contact with atmosphere. Moreover, it is the authors' opinion that the processing of EPMA-WDS experimental data with the Stratagem™ software (or other equivalent tools) leads to a reliable quantification of the segregation layer. EPMA-WDS can also be used for the analysis of grain boundary segregation on ex situ fractured samples, which makes it a very useful tool for failure analysis in the case of grain boundary fractures.

Although EPMA-WDS is a widespread technique that has been used by the metallurgists for about 50 years, it is the first time to our knowledge that it is applied to surface and grain boundary segregation in metals.

Acknowledgement

We would like to thank Camille L'Hullier for some of the EPMA-WDS measurements.

References

- [1] C.A. Hippsley, *Acta Metall.* 35 (1987) 2399.
- [2] L. Ben Mostepha, G. Saindrenan, N. Barbooth, A.M. Brass, J. Chêne, *Scripta Metall. Mater.* 24 (1990) 773.
- [3] R. Le Gall, G. Dazelle, O. Danylova, S. Witzke, *Mater. Sci. Forum* 426–432 (2003) 1041.
- [4] F. Christien, R. Le Gall, G. Saindrenan, *Metall. Mater. Trans. A* 34 (2003) 2483.
- [5] M. Guttmann, *Philos. Trans. Royal Soc. London A* 295A (1980) 169.
- [6] R.A. Mulford, C.J. McMahon, D.P. Pope, H.C. Feng, *Metall. Trans. A* 7A (1976) 1183.
- [7] V.J. Keast, D.B. Williams, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 (2001) 23.
- [8] K.K. Soni, A.M. Thompson, M.P. Harmer, D.B. William, J.M. Chabala, R. Levi-Setti, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2795.
- [9] R. Castaing, Thesis, University of Paris, 1951.
- [10] R. Castaing, J. Descamps, *J. Phys. Radium* 16 (1955) 304.
- [11] R.H. Packwood, J.D. Brown, *X-Ray Spectrom.* 10 (1981) 138.
- [12] R.H. Packwood, G. Rémond, J.D. Brown, in: *Proc. ICXOM 11*, Univ. W. Ontario, 1987, p. 274.
- [13] J.L. Pouchou, F. Pichoir, in: *Proc. ICXOM 10*, Univ. J. Physique, vol. 45, 1984, pp. C2–47.
- [14] J.L. Pouchou, F. Pichoir, in: *Proc. ICXOM 11*, Univ. W. Ontario, 1987, p. 249.
- [15] J.L. Pouchou, F. Pichoir, *Electron Probe Quantitation*, Plenum Press, New York, 1991, p. 31.
- [16] J.L. Pouchou, F. Pichoir, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* 10 (1985) 279.
- [17] J.L. Pouchou, F. Pichoir, *Scanning* 12 (1990) 212.
- [18] J.L. Pouchou, F. Pichoir, *Scanning Microsc.* 7 (Suppl.) (1993) 167.
- [19] J.L. Pouchou, F. Pichoir, *Anal. Chim. Acta* 283 (1993) 81.
- [20] F. Galbert, in: *Proceedings, Microscopy Conference 2007*, Saarbrücken 2007, p. 96.
- [21] H. Benhayoune, N. Dumelie, C. Rousse-Bertrand, S. Bouthors, A. Perchet, L. Wortham, J. Douglade, D. Laurent-Maquin, G. Balossier, *Thin Solid Films* 492 (2005) 131.
- [22] N. Dumelie, H. Benhayoune, G. Balossier, *J. Phys. D (Appl. Phys.)* 40 (2007) 2124.
- [23] N. Dumelie, H. Benhayoune, D. Richard, D. Laurent-Maquin, G. Balossier, *Mater. Charact.* 59 (2008) 129.
- [24] <<http://www.samx.com>>.
- [25] P.B. Sewell, D.F. Mitchell, M. Cohen, *Developments in Applied Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1962, p. 61.
- [26] R. Butz, H. Wagner, *Phys. Status Solidi (a)* 3 (1970) 325.
- [27] P.B. Sewell, D.F. Mitchell, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 5879.
- [28] K.H. Ecker, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 6 (1973) 2150.
- [29] R. Butz, H. Wagner, *Surf. Sci.* 34 (1973) 693.
- [30] D.F. Mitchell, P.B. Sewell, *Thin Solid Films* 23 (1974) 109.
- [31] A.B. Vladimirov, V.N. Kaigorodov, S.M. Klotzman, I.S. Trakhtenberg, *Fiz. Met. Metall.* 39 (1975) 319.
- [32] J. Oudar, *Mater. Sci. Eng.* 42 (1980) 201.
- [33] A. Larère, M. Guttmann, P. Dumoulin, C. Rocques-Carmes, *Acta Metall.* 30 (1982) 685.
- [34] M. Perdureau, *Surf. Sci.* 24 (1971) 239.
- [35] M. Perdureau, J. Oudar, *Surf. Sci.* 20 (1970) 80.
- [36] <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/>>.
- [37] <<http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/>>.
- [38] P. Hovington, D. Drouin, R. Gauvin, *Scanning* 19 (1997) 1.
- [39] D. Drouin, P. Hovington, R. Gauvin, *Scanning* 19 (1997) 20.
- [40] P. Hovington, D. Drouin, R. Gauvin, D.C. Joy, N. Evans, *Scanning* 19 (1997) 29.
- [41] D. Drouin, A. Réal Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin, *Scanning* 29 (2007) 92.
- [42] M. Ancy, F. Bastenaire, R. Tixier, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 10 (1977) 817.
- [43] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi, *Proc. Jpn. Acad.* 55 (1979) 43.
- [44] T. Wagner, J.Y. Wang, S. Hofmann, in: D. Briggs, J.T. Grant (Eds.), *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publ., Chichester, 2003, p. 619 (Chapter 22).
- [45] M.P. Seah, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, vol. 1, Wiley, New York, 1990, p. 201.
- [46] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, second ed., Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation.
- [47] F. Fournier Dit Chabert, F. Tancrét, F. Christien, R. Le Gall, J.F. Castagné, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9765.
- [48] L. Ben Mostepha, G. Saindrenan, M.P. Solignac, J.P. Colin, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 3111.
- [49] M. T. Perrot-Simonetta, A. Kobylanski, *J. Phys. IV* 5-C7 (1995) 323.
- [50] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie du minerai au matériau*, Masson, Paris, 1998, p. 1002.
- [51] Y. Chen, D. Wang, *Acta Miner. Sinica* 9 (1989) 119.



Measuring grain boundary segregation using Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy: Further developments

P. Nowakowski, F. Christien*, M. Allart, Y. Borjon-Piron, R. Le Gall

Laboratoire Génie des Matériaux et Procédés Associés (LGMPA), Université de Nantes, Polytech'Nantes, Rue Christian Pauc, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 November 2010

Accepted 27 January 2011

Available online 12 February 2011

Keywords:

Grain boundary segregation

Grain boundary fracture

Interface

Monolayer

EPMA

Electron Probe MicroAnalysis

AES

Auger Electron Spectroscopy

ABSTRACT

A technique for the quantification of surface and grain boundary segregation using Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy (WDS) in the Scanning Electron Microscope (SEM) is proposed. As an example, the case of sulphur segregation in nickel is considered. The sulphur segregation can be quantified using a single voltage measurement (20 kV) of the sulphur K α line intensity. The quantification is made from a simple proportionality equation derived from the XPP microanalysis model of correction. The result of segregation quantification by WDS is a surface concentration expressed in g.cm⁻².

Special attention was paid to the quantification of grain boundary segregation on fracture surfaces, taking into account the off-normal incidence of the electron beam on the analyzed surface. A simple technique that allows determination of the tilt angle from the specimen absorbed current is proposed. The influence of the azimuth angle of the analyzed surface with respect to WDS spectrometer is also discussed.

The results of the WDS technique are shown to be repeatable within 5% with reasonable counting times (a few minutes per facet). As an example, the kinetics of sulphur grain boundary segregation in nickel at 750 °C was measured using WDS to document the quantitative capabilities of the technique.

As already pointed out in a previous paper, it is confirmed that WDS is insensitive to surface contamination, which allows the analysis of ex-situ fractured samples.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Segregation of impurity elements such as sulphur, phosphorus or tin to grain boundaries in metals leads to dramatic degradation of mechanical properties, and can occur during manufacturing (hot deformation process for example) or service. For example, phosphorus grain boundary segregation induces brittleness of steels [1–3], while sulphur grain boundary segregation causes intergranular hot cracking of nickel alloys [4].

Therefore, it is very important to accurately quantify grain boundary segregation in order to understand it in terms of thermodynamics and kinetics for improving manufacturing techniques and service time.

The most widespread technique for the measurement of grain boundary segregation has been Auger electron spectroscopy for decades. The advantage of Auger spectroscopy is its very low depth of analysis (about a few nm), which makes it a real surface analysis technique. However, Auger spectroscopy has limitations: the analysis of grain boundaries by Auger spectroscopy requires an *in-situ* grain boundary fracture of the sample inside the high vacuum chamber of the instrument to avoid surface contamination. This is often difficult

to achieve and usually requires the use of very small specimens, thus containing very few grain boundaries to be analyzed. It can also be mentioned that some Auger spectrometers can exhibit a strong sensitivity to surface orientation [5], which can induce a substantial bias in the quantification of grain boundary segregation on a fracture surface, especially for large-grained materials.

Another common technique used to analyze grain boundary segregation is (scanning) transmission electron microscopy ((S)TEM) combined with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) [6,7] or Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) [8,9]. The advantage of these techniques with respect to Auger spectroscopy (and WDS) is that they don't require a grain boundary fracture of the sample. Furthermore, one can determine the crystallographic character of the grain boundary by routine electron diffraction techniques [10], which can be of interest. Unfortunately the analyses by (S)TEM are usually limited to a couple of grain boundaries per sample. Furthermore, specimen preparation, as well as quantification, is not easy.

Some authors showed more recently that atom probe tomography (APT) is a powerful tool for interface segregation analysis [11–13]. That technique can give an absolute atomic concentration of segregated elements. Nevertheless, it requires a rather time-consuming specimen preparation and enables in most cases the analysis of only one grain boundary per sample.

SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) was also successfully used in the recent years [14,15] to detect grain boundary segregation.

* Corresponding author. Tel.: +33 2 40 68 31 72; fax: +33 2 40 68 31 99.
E-mail address: frederic.christien@univ-nantes.fr (F. Christien).

From what can be seen in the literature, the use of this technique has remained rather qualitative so far (although quantification should be possible using standard materials).

An exhaustive description of the currently used techniques for grain boundary segregation analysis can be found in ref. [16].

Some of the authors of the paper presented here have demonstrated in previous work [17] that monolayer surface and grain boundary segregation could be detected and quantified by WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) in a SEM (Scanning Electron Microscope) or an electron microprobe (EPMA : Electron Probe MicroAnalysis). The WDS technique is known to be very sensitive and exhibits a good limit of detection for reasonable counting times (a few minutes). Moreover, it is almost insensitive to surface contamination and oxidation, which makes it possible to quantify grain boundary segregation on an *ex-situ* fractured specimen. This is the main advantage of WDS with respect to Auger spectroscopy.

The present paper here is the continuation of the work presented in ref. [17]. The objectives of this new paper are the following:

1. Making the WDS technique faster and easier by using a “single voltage” approach, rather than the “multiple voltage” approach described in ref. [17].
2. Simplifying the quantification procedure: in ref. [17], the quantification of segregation was made using the Stratagem™ software [18] dedicated to the microanalysis of stratified specimens. In this work, the quantification is made from a very simple proportionality equation.
3. Focusing on the quantification of grain boundary segregation on fracture surfaces, taking into account the *off-normal incidence* of the electron beam on the analyzed surface.
4. Demonstrating the quantitative capabilities of the WDS technique on a “real” example (kinetics of sulphur grain boundary segregation in nickel at 750 °C).

2. Experimental details

The material used in this study is pure nickel from ArcelorMittal. It contains 5.4 wt ppm of sulphur in solid solution. In the as-received conditions, the nickel has been cast (6 kg ingot) and hot-rolled, then cold-rolled down to 3 mm thickness, then annealed for 30 minutes at 900 °C and air-quenched. Some heat treatments at 750 °C and 900 °C were carried out in this work on the material to induce surface or grain boundary segregation.

The WDS measurements presented in this paper were carried out on a INCAWave 500 spectrometer from Oxford Instruments, installed on a Merlin SEM from Carl Zeiss. The Merlin SEM is equipped with a field emission gun and is capable of delivering high and stable beam currents (about 350 to 400 nA at 20 kV), which is very well adapted for WDS analysis. The INCAWave 500 spectrometer uses a 210 mm Rowland circle with a take-off angle of 30°. A PET (Pentaerythriol, $C_5H_{12}O_4$) monochromator crystal with $2d=0.8742$ nm (d is the distance between atomic layers in the crystal) was used for the sulphur $K\alpha$ line measurement. More details on the principle of WDS measurements are given in ref. [17]. In this work, all the analyses were carried out at 20 kV. This accelerating voltage of 20 kV was chosen because it gives the maximum beam current on the Merlin SEM (>350 nA).

3. Quantification technique

3.1. Flat nickel surface

We will focus first on the simple case of a flat nickel surface covered by a fractional monolayer of sulphur and observed in normal incidence as described in Fig. 1.

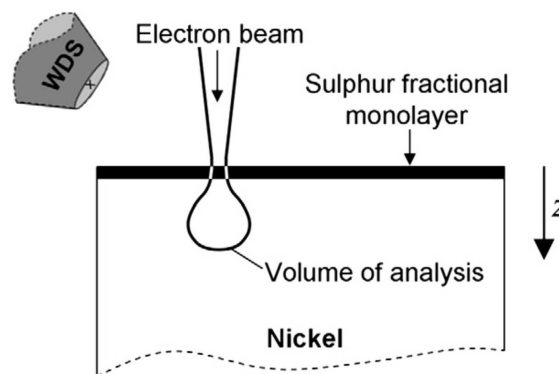


Fig. 1. Principle of the WDS analysis of a sulphur fractional monolayer on a flat nickel specimen observed in normal incidence in the SEM.

A $10\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ specimen was cut out from the nickel sheet, polished down to $1\text{ }\mu\text{m}$ diamond paste, carefully cleaned and annealed under ultra-high vacuum at 900 °C for 2 h in order to induce equilibrium sulphur surface segregation. The expected surface concentration of sulphur is 42 ng cm^{-2} (see ref. [17]). After annealing, the sample was introduced in the SEM chamber for WDS analysis. The analysis was carried out in the scanning mode on a $50 \times 50\text{ }\mu\text{m}$ area in normal incidence. Fig. 2 shows a scan of the sulphur $K\alpha$ peak measured on that sample at an accelerating voltage of 20 kV and a beam current $C_B=360$ nA. The sulphur $K\alpha$ line is found almost exactly at its theoretical spectral position of 0.5375 nm (2.3066 keV). Its intensity was found to be $I=0.041$ counts/s/nA.

It should also be remembered that quantitative WDS does not usually proceed with a whole peak scan like the one presented in Fig. 2. In order to save counting time, the peak height is usually obtained by only 3 measurements: one measurement at the peak position, and 2 others at the left and the right of the peak to get the background intensity.

As detailed later, the quantification of sulphur surface concentration requires the determination of the sulphur $K\alpha$ line relative intensity (also called k -ratio) defined as I/I_{Std} , where I is the intensity (peak height) measured on the sample in counts/s/nA and I_{Std} is the intensity measured on a standard material (FeS_2 in our case) at the same accelerating voltage. The I_{Std} intensity measured on FeS_2 was 252.7 counts/s/nA, which gives $I/I_{Std}=1.62 \times 10^{-4}$.

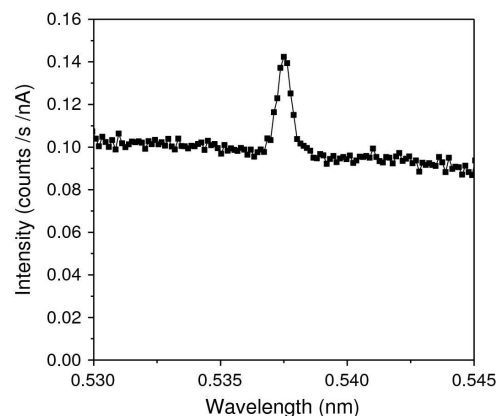


Fig. 2. WDS scan of sulphur $K\alpha$ line at 20 kV on a nickel sample with a sulphur surface segregation fractional monolayer. Counting time: 80 s per point. Beam current: 360 nA.

We will now focus on the way to quantify the sulphur surface concentration from the k -ratio measured by WDS. The k -ratio can be written from the electron probe microanalysis equation [19–21]:

$$\frac{I}{I_{Std}} = \frac{\int_{\rho z=0}^{\infty} X(\rho z) \xi(\rho z) d\rho z}{\int_{\rho z=0}^{\infty} X_{Std}(\rho z) \xi_{Std}(\rho z) d\rho z} \quad (1)$$

where z (cm) is the depth, ρ is the mass per unit volume ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ρz is the mass thickness ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), i.e. the mass per unit area of a layer of thickness z , $X(\rho z)$ is the weight fraction of sulphur in the sample, $X_{Std}(\rho z)$ is the weight fraction of sulphur in the standard material (FeS_2), and $\xi(\rho z)$ and $\xi_{Std}(\rho z)$ are dimensionless functions that describe the distribution of the sulphur $K\alpha$ line emerging intensity as a function of depth for 20 kV primary electrons respectively for the nickel specimen and the FeS_2 standard. $X(\rho z)$ is equal to 1 in the segregated layer and assumed negligible in the bulk (we will check in section 3.6 that this assumption is correct). The $X(\rho z)$ function can then be written:

$$\begin{cases} X(\rho z) = 1 & \text{if } 0 < \rho z < \mu \\ X(\rho z) = 0 & \text{if } \rho z > \mu \end{cases} \quad (2)$$

where μ is the sulphur surface concentration ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$). $X_{Std}(\rho z)$ is the weight fraction of sulphur in the standard material (FeS_2), which is a constant:

$$X_{Std}(\rho z) = 0.534 \quad (3)$$

$\xi(\rho z)$ and $\xi_{Std}(\rho z)$ can be calculated for a given material using for example the XPP approach proposed by Pouchou et al. [21]. These functions take not only X-ray emission but also X-ray absorption inside the sample into account. We calculated them using the Stratagem™ [18] software in which the XPP model is implemented, taking into account a 20 kV accelerating voltage and a 30° take-off angle. Both the $\xi(\rho z)$ and $\xi_{Std}(\rho z)$ functions are shown in Fig. 3. The $\xi(\rho z)$ function in the nickel sample is calculated as if in pure nickel without any segregated layer on it, since it can be easily checked that a segregated monolayer has absolutely no influence on the calculated $\xi(\rho z)$ function. It should be emphasized that in Eq. (1), no variation of the X-ray emission along the x and y axes is taken into account. This is possible because there is no composition change along x and y . $\xi(\rho z)$ can then be described as a function of z only.

The thickness of the segregated layer ($\sim 42 \text{ ng cm}^{-2}$) is very small compared to the depth of the $\xi(\rho z)$ function ($\sim 1000 \mu\text{g cm}^{-2}$), so that

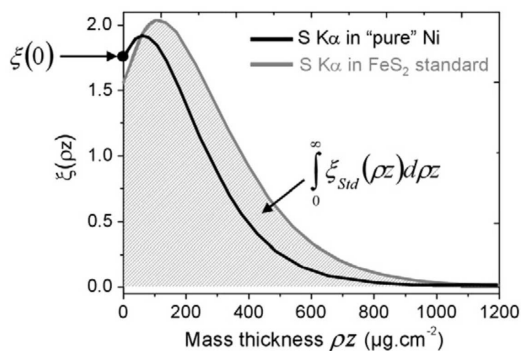


Fig. 3. Distribution of sulphur $K\alpha$ line emerging emission $\xi(\rho z)$ and $\xi_{Std}(\rho z)$ as a function of depth in the nickel specimen and in the FeS_2 standard respectively. Calculated using the XPP model [21] at 20 kV.

$\xi(\rho z)$ can be considered constant and equal to $\xi(0)$ inside the segregated layer. The expression of the k -ratio finally reduces to:

$$\frac{I}{I_{Std}} = \frac{\int_{\rho z=0}^{\mu} \xi(0) d\rho z}{0.534 \int_{\rho z=0}^{\infty} \xi_{Std}(\rho z) d\rho z} = \frac{\mu \times \xi(0)}{0.534 \int_{\rho z=0}^{\infty} \xi_{Std}(\rho z) d\rho z} \quad (4)$$

The expression of μ the sulphur surface concentration is then:

$$\mu = K \frac{I}{I_{Std}} \quad (5)$$

$$\text{with: } \begin{cases} K = \frac{0.534 \times A}{\xi(0)} \\ A = \int_{\rho z=0}^{\infty} \xi_{Std}(\rho z) d\rho z \end{cases} \quad (6)$$

Eq. (5) shows that there is proportionality between μ , the sulphur surface concentration and the k -ratio I/I_{Std} measured by WDS. The proportionality constant K can be calculated at a given accelerating voltage using Eq. (6). A is the area under the $\xi_{Std}(\rho z)$ curve and $\xi(0)$ is the value of the $\xi(\rho z)$ function at $\rho z = 0$. From the $\xi(\rho z)$ and $\xi_{Std}(\rho z)$ functions shown in Fig. 3, we have $A = 828.9 \text{ g cm}^{-2}$ and $\xi(0) = 1.73$. We finally get:

$$K = 256.1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2} \quad (7)$$

From Eq. (5) and the value of I/I_{Std} measured by WDS (1.62×10^{-4}), we find:

$$\mu = 41.5 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2} \quad (8)$$

which is very close to the values published in refs. [17] and [22] on similar specimens (42 ng cm^{-2}).

3.2. Influence of specimen tilt

This part deals with the influence of specimen tilting and the way it can be taken into account in the segregation quantification. The “tilt” angle of the analyzed surface is defined in Fig. 6. If the specimen is tilted by θ with respect to the primary electron beam, the sulphur X ray intensity coming for the sample surface is simply increased by a factor $1/\cos\theta$ [21,23]. The quantification equation (Eq. (4)) simply becomes:

$$\frac{I}{I_{Std}} = \frac{1}{\cos\theta} \frac{\mu \times \xi(0)}{0.534 \int_{\rho z=0}^{\infty} \xi_{Std}(\rho z) d\rho z} \quad (9)$$

Then, Eq. (5) can be rewritten:

$$\mu = K \frac{I}{I_{Std}} \cos\theta \quad (10)$$

It should be emphasized that in Eq. (10) I is measured on a tilted specimen whereas I_{Std} is measured normally on an untilted standard. μ can be easily quantified from Eq. (10) on a tilted surface, provided the tilt angle is known. A flat specimen can be tilted on purpose by the operator by using a pre-tilted specimen holder or by simply tilting the stage of the SEM. In that case, the tilt angle is usually known and quantification using Eq. (10) is straightforward.

Unfortunately, when one deals with a grain boundary fracture (see Section 4 of this paper), most of the grain boundary facets that are to be analyzed are more or less tilted, but the tilt angle is not known. In

that case, it has to be measured for a correct quantification of segregation using Eq. (10). This will be dealt with in Section 3.3.

3.3. Measuring the tilt angle

The technique that is proposed here is to use the specimen absorbed current as an indirect measurement of the tilt angle. We consider a flat surface of nickel tilted by θ . The conservation of the electrical current can be written:

$$C_B = C_{SE} + C_{BSE} + C_{ABS} \quad (11)$$

where C_B is the primary beam current, C_{SE} is the secondary electron current, C_{BSE} is the backscattered electron current and C_{ABS} is the specimen absorbed current.

Both C_{SE} and C_{BSE} depend on the tilt angle. Some mathematical expressions for these dependences can be found in the literature (although they may suffer from a lack of experimental support) [24–27]:

$$C_{SE} = \frac{C_{SE}^0}{\cos\theta} \quad (12)$$

$$C_{BSE} = C_{BSE}^0 \left(\frac{2}{1 + \cos\theta} \right)^{\frac{9}{Z}} \quad (13)$$

where C_{SE}^0 is the secondary electron current in normal incidence, C_{BSE}^0 is the backscattered electron current in normal incidence and Z is the specimen mean atomic number. It can be checked that for nickel ($Z=28$) and for tilt angles $\theta < 60^\circ$, the expression for C_{BSE} can reasonably be simplified to:

$$C_{BSE} \approx \frac{C_{BSE}^0}{\cos\theta} \quad (14)$$

Eq. (11) becomes:

$$C_B \approx \frac{C_{SE}^0 + C_{BSE}^0}{\cos\theta} + C_{ABS} \quad (15)$$

The conservation of the electrical current in normal incidence can be written:

$$C_B = C_{SE}^0 + C_{BSE}^0 + C_{ABS}^0 \quad (16)$$

or:

$$C_{SE}^0 + C_{BSE}^0 = C_B - C_{ABS}^0 \quad (17)$$

From Eqs. (15) and (17), we get the following expression for C_{ABS} , the absorbed current measured on a tilted specimen:

$$C_{ABS} = C_B - \frac{C_B - C_{ABS}^0}{\cos\theta} \quad (18)$$

C_B , C_{ABS} and C_{ABS}^0 can be measured thanks to a pico-amperemeter situated down the SEM stage. For the measurement of the primary beam current C_B , the beam has to be focused in a Faraday cup that traps all the secondary and backscattered electrons.

The measurement of the absorbed current on a flat nickel surface in normal incidence shows that C_{ABS}^0 is a constant fraction of C_B :

$$C_{ABS}^0 = 0.64 C_B \quad (19)$$

Eq. (18) then becomes:

$$C_{ABS} = C_B \left(1 - \frac{0.36}{\cos\theta} \right) \quad (20)$$

In order to validate this expression, the absorbed current was measured on a flat nickel surface for different tilt angles. Fig. 4 shows the experimental points together with Eq. (20). A very good fit is obtained, despite the very simplified expression of C_{BSE} vs θ that was chosen here (Eq. (14)).

Finally, the tilt angle of a given nickel surface can be determined from the measurement of the specimen absorbed current using the following expression:

$$\cos\theta = \frac{0.36}{1 - C_{ABS} / C_B} \quad (21)$$

It should be emphasized that the 0.36 constant in Eq. (21) corresponds to the fraction of the primary beam current that is reemitted by a flat surface in normal incidence as secondary electrons or backscattered electrons. This “constant” of course depends on the material and on the accelerating voltage. As a consequence, this value of 0.36 is valid only for a nickel surface at 20 kV and should be measured again for other materials and/or other accelerating voltages.

3.4. WDS quantification on a tilted surface

Let us come back now to the WDS measurement of sulphur segregation on a tilted nickel surface. From Eqs. (10) and (21), the sulphur surface concentration can be expressed as:

$$\mu = K \frac{I}{I_{Std}} \frac{0.36}{1 - C_{ABS} / C_B} \quad (22)$$

If Eq. (22) is correct, the determination of μ on a given surface using Eq. (22) at different tilt angles should be the same whatever the tilt angle is. This is what was experimentally checked using the same specimen as in Fig. 2 with a sulphur surface concentration of 41.5 ng cm⁻². The specimen was tilted from 0° to 60° by steps of 5° using the SEM stage tilt. For each tilt angle, the specimen absorbed current was measured, as well as the intensity of the sulphur K α line by WDS. The accelerating voltage and current beam were respectively 20 kV and 377.9 nA. The measurement was made in the scanning mode over a 50 × 50 μ m area. The total WDS counting time was 6 min., i.e. 3 min on the peak (0.5375 nm/2.3066 keV), 1.5 min on background position n°1 (0.5199 nm/2.384 keV) and 1.5 min on background position n° 2 (0.5550 nm/2.233 keV). The sulphur surface segregation was then calculated from both Eq. (5) (without tilt angle correction) and Eq. (22) (with tilt angle correction). The experimental data are shown in Table 1. Fig. 5 presents the quantification results of

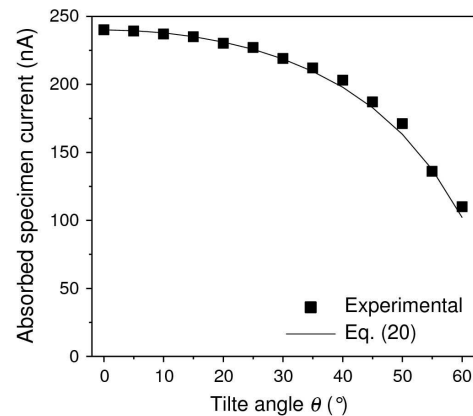


Fig. 4. Variation of the absorbed specimen current with the tilt angle. Experimental points and Eq. (20). The measurement was made on a flat nickel surface at 20 kV. The beam current is 377.9 nA.

Table 1

WDS quantification of the sulphur surface concentration on a nickel flat surface at 20 kV for different tilt angles.

Tilt angle θ (°)	C_{ABS} (nA)	I_{Pk} (counts/s/nA)	I_{Bg} (counts/s/nA)	$I = I_{Pk} - I_{Bg}$ (counts/s/nA)	k -ratio I/I_{Std}	μ (ng.cm ⁻²) Without tilt correction Eq. (5)	μ (ng.cm ⁻²) With tilt correction Eq. (22)
0	240	0.1449	0.1032	0.0416	1.626×10^{-4}	41.5	40.9
5	239	0.1541	0.1161	0.0380	1.485×10^{-4}	38.0	37.2
10	237	0.1624	0.1230	0.0393	1.536×10^{-4}	39.3	37.9
15	235	0.1696	0.1283	0.0412	1.610×10^{-4}	41.2	39.2
20	230	0.1737	0.1325	0.0412	1.609×10^{-4}	41.2	37.9
25	227	0.1824	0.1357	0.0467	1.824×10^{-4}	46.7	42.1
30	219	0.1869	0.1379	0.0490	1.913×10^{-4}	49.0	42.0
35	212	0.1880	0.1416	0.0464	1.810×10^{-4}	46.4	38.0
40	203	0.1925	0.1416	0.0509	1.989×10^{-4}	50.9	39.6
45	187	0.1980	0.1415	0.0564	2.205×10^{-4}	56.5	40.3
50	171	0.1995	0.1396	0.0599	2.339×10^{-4}	59.9	39.4
55	136	0.1978	0.1334	0.0645	2.518×10^{-4}	64.5	36.3
60	110	0.2099	0.1282	0.0817	3.191×10^{-4}	81.7	41.5
$C_B = 377.9$ nA						$I_{Std} = 256.0$ counts/s/nA	

C_B : measured beam current, C_{ABS} : measured absorbed specimen current, I_{Pk} : X-ray intensity measured at the sulphur K α line position, I_{Bg} : X-ray background intensity at the sulphur K α line position, I : net sulphur K α line intensity (Peak – Background), I_{Std} : sulphur K α line intensity measured on the FeS₂ standard.

sulphur surface segregation with and without tilt correction. It can be observed that using Eq. (22) enables us to get the same quantification whatever the tilt angle is, which means that the tilt angle effect is correctly taken into account. On the contrary, when the tilt angle is not taken into account, the sulphur surface concentration can be strongly overestimated, especially for high tilt angles.

3.5. Influence of azimuth angle

As shown previously, the tilt angle of the analyzed surface can have a strong effect on the X-ray emission of the segregated layer and this tilt angle has to be taken into account for accurate quantification. It can be questioned whether the azimuth angle of the analyzed tilted surface with respect to the WDS detector also has an influence or not. The azimuth angle φ is defined in Fig. 6. In general, for a tilted surface, increasing the azimuth angle results in an increase of X-ray absorption inside the sample, since it makes the X-ray escape path longer (in the direction of the WDS spectrometer). As a consequence, the $\xi(\rho z)$ function that includes the X-ray absorption effects inside the sample depends on the azimuth angle (for a tilted specimen). Nevertheless, the surface X-ray emission $\xi(0)$ is not affected by bulk absorption and then does not depend on the azimuth angle. Eqs. (4) and (5) then remain unchanged whatever the azimuth angle is. In other words, the quantification of the sulphur segregation by WDS is expected to be independent of the azimuth angle.

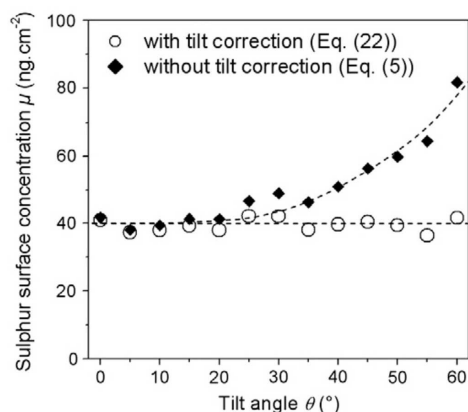


Fig. 5. Quantification of the sulphur surface concentration μ for different tilt angles from 0 to 60° with or without tilt correction. The measurement was made on a flat nickel surface at 20 kV.

This independence was checked experimentally. The same sample of nickel as the one used in Figs. 2 and 5 with a sulphur surface concentration of 41.5 ng cm⁻² was used. The tilt angle θ of the sample was set to 60°. The WDS measurements were carried out for different azimuth angles φ from 0° to 110° in steps of 10°. Then the sulphur surface concentration was calculated using Eq. (22). Table 2 gives the detailed results of WDS analyses and quantification. The variation of the sulphur concentration μ is plotted versus the azimuth angle φ in Fig. 7. As expected, it can be observed that the quantification is independent of the azimuth angle up to 90°.

Of course, when the azimuth angle reaches 90°, the analyzed surface gets shadowed from the WDS detector and any X-ray coming out of the sample cannot reach the detector any longer. This is why μ drops to zero for azimuth angles higher than 90°.

It can be also observed in Table 2 that the X-ray background intensity I_{Bg} decreases when the azimuth angle increases from 0 to 90°. The reason is that background X-rays are coming essentially from the sample bulk (and not from the surface) and are then affected by bulk absorption (which is not the case for the sulphur surface layer).

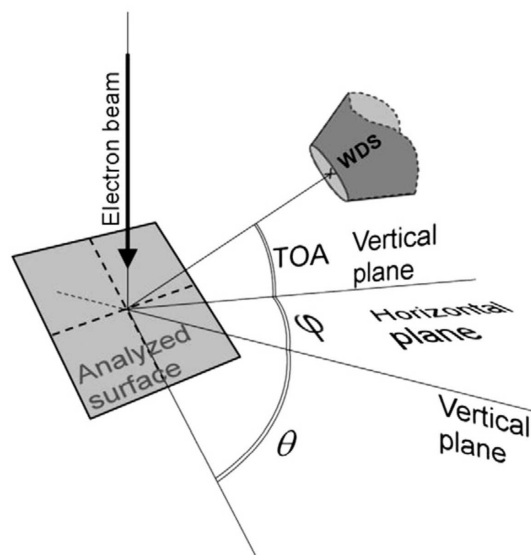


Fig. 6. Definition of the tilt (θ), azimuth (φ) and take-off (TOA) angles in the SEM chamber.

Table 2WDS quantification of the sulphur surface concentration on a tilted nickel flat surface ($\theta = 60^\circ$) for different azimuth angles.

Azimuth angle φ ($^\circ$)	I_{Pk} (counts/s/nA)	I_{Bg} (counts/s/nA)	$I = I_{Pk} - I_{Bg}$ (counts/s/nA)	k -ratio I/I_{Std}	μ (ng.cm $^{-2}$) Eq. (22)
0	0.1961	0.1132	0.0829	3.444×10^{-4}	42.0
10	0.1879	0.1137	0.0742	3.082×10^{-4}	37.6
20	0.1860	0.1112	0.0749	3.111×10^{-4}	37.9
30	0.1854	0.1089	0.0766	3.181×10^{-4}	38.8
40	0.1834	0.1084	0.0750	3.117×10^{-4}	38.0
50	0.1835	0.1040	0.0795	3.304×10^{-4}	40.3
60	0.1730	0.0942	0.0788	3.275×10^{-4}	39.9
70	0.1661	0.0855	0.0806	3.351×10^{-4}	40.9
80	0.1525	0.0711	0.0813	3.380×10^{-4}	41.2
90	0.1272	0.0467	0.0805	3.345×10^{-4}	40.8
100	0.0534	0.0067	0.0468	1.944×10^{-4}	23.7
110	0.0000	0	0	0	0
$C_B = 389.5$ nA				$I_{Std} = 240.6$ counts/s/nA	
$C_{ABS} = 95.0$ nA					

Since the X-ray escape length increases with the azimuth angle, the background intensity drops.

3.6. Influence of sulphur bulk content

As stated before, the sulphur bulk concentration in the nickel used in this study is very low (5.4 wt.ppm = 9.9 at.ppm) and was neglected in the expression for the sulphur $K\alpha$ line intensity (Eq. (4)). The contribution of the sulphur bulk concentration can be calculated using Eq. (1) considering a nickel sample containing 5.4 wt.ppm of sulphur in the bulk and no sulphur layer on the surface. In that case, Eq. (1) simply becomes:

$$\left[\frac{I}{I_{Std}} \right]_{Bulk} = \frac{5.4 \times 10^{-6} \int_{\rho z=0}^{\infty} \xi(\rho z) d\rho z}{0.534 \int_{\rho z=0}^{\infty} \xi_{Std}(\rho z) d\rho z} \quad (23)$$

The areas under the $\xi(\rho z)$ and $\xi_{Std}(\rho z)$ curves (Fig. 3) were determined and we found:

$$\left[\frac{I}{I_{Std}} \right]_{Bulk} = 7.4 \times 10^{-6} \quad (24)$$

This bulk contribution represents less than 5% of the I/I_{Std} value measured on the sample (1.62×10^{-4}) and can then be reasonably neglected. In other words, the I/I_{Std} value measured on the sample comes essentially from the sulphur surface monolayer.

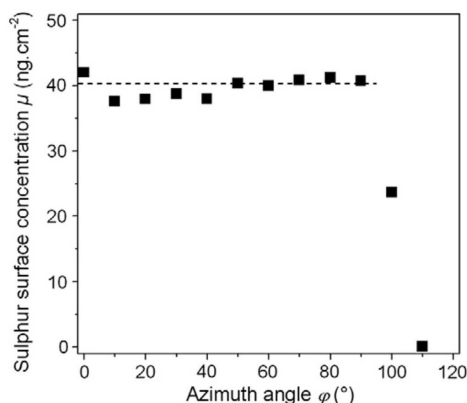


Fig. 7. Quantification of the sulphur surface concentration for different azimuth angles from 0 to 110°. The quantification is the same whatever the azimuth angle is between 0 and 90°.

The overestimation of the sulphur surface concentration due to the bulk contribution can in fact be easily assessed:

$$\mu = K \left[\frac{I}{I_{Std}} \right]_{Bulk} = 1.9 \text{ ng.cm}^{-2} \quad (25)$$

which represents less than 2.5% of a monolayer ((100) nickel plane).

It should be mentioned that it would be possible to take the bulk contribution into account in the quantification by simply subtracting it from the result. Unfortunately, when segregation occurs, the solute concentration in the bulk neighbouring the surface (or the grain boundary) is generally not equal to the bulk nominal concentration, since segregation usually induces a solute depletion in the vicinity of the interface, especially at the beginning of the segregation process. That is why the bulk concentration that should be taken into account here is generally not accurately known and is furthermore not homogeneous in the probed volume ($\sim 1 \mu\text{m}$). It seems then more reasonable to neglect it, bearing in mind that it can lead to a slight overestimation ($\sim 2 \text{ ng cm}^{-2}$) of the surface concentration.

It can also be emphasized that neglecting the bulk contribution is acceptable here, even at 20 kV, because the bulk solute content is very low. In the case of higher solute contents (as for example phosphorus in a steel, whose concentration is usually of the order of 100 wt.ppm), it would not be possible any longer to neglect the bulk contribution, unless the accelerating voltage is lower.

Fig. 8 shows the sulphur bulk content value that can be reasonably neglected, versus the accelerating voltage, for a tilted and a non-tilted specimen. The sulphur bulk content was considered “negligible” if it induces an overestimation of the sulphur surface concentration that is less than 2.0 ng cm^{-2} . It can be observed that for a sulphur bulk content of 100 wt.ppm, it is necessary to go down to accelerating voltages as low as 3.8 kV for a non-tilted specimen and 5.0 kV for a 60° tilted specimen to be able to neglect the bulk contribution.

It should be emphasized that the emission of the sulphur $K\alpha$ line would be low at such a voltage since it is quite close to the K level ionisation energy of sulphur (2.5 keV). Furthermore, the maximum beam current usually decreases with decreasing voltage on most microscopes (although it is still possible to get 180 nA at 5 kV on the one used in this study). So working at low voltage to avoid the solute bulk contribution is achievable, but it would require longer counting times in order to achieve a good repeatability.

It should be outlined from Fig. 8 that the bulk concentration that can be neglected at a given accelerating voltage is higher for a tilted specimen. This is because the surface contribution increases with the tilt angle as $1/\cos\theta$ (see Eq. (9)) whereas the bulk contribution doesn't strongly depend on it. So, for high solute contents (~ 100 ppm), it would be better to tilt the specimen so as to keep the bulk contribution as low as possible.

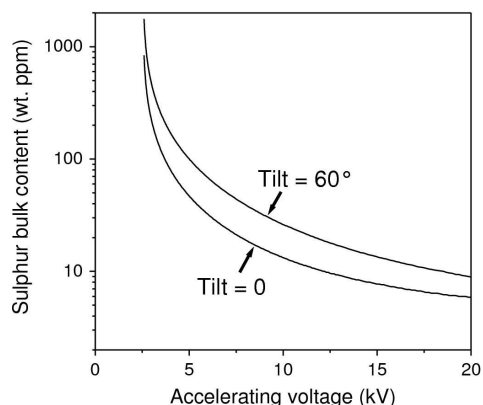


Fig. 8. Value of the sulphur bulk content that can be considered “negligible” versus the accelerating voltage. The sulphur bulk content is considered “negligible” if it induces an overestimation of the sulphur surface concentration of less than 2.0 ng cm^{-2} . The calculation was made using the XPP model [21]. The curves for the Fe–P system would be almost exactly the same as the ones for the Ni–S system presented here.

4. Quantification of grain boundary segregation

4.1. Experimental procedure

We will now focus on the quantification of grain boundary segregation. Tensile specimens ($20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) were cut from the nickel sheet and annealed at 750°C for different times (from 0 to 60 h) to induce sulphur grain boundary segregation. After annealing, the tensile specimens were fractured in liquid nitrogen using a conventional tensile machine and then introduced into the SEM chamber for WDS analysis. It should be emphasized that, unlike in Auger analysis, the samples are fractured *ex-situ*.

4.2. Detailed results for one particular sample

Fig. 9 shows the fracture surface of the specimen annealed 75 min at 750°C as an example. The analyzed areas are indicated by black squares. The WDS analysis conditions are detailed in **Table 3**.

About 15 facets are usually chosen on the fracture surface for WDS analysis (except when the percentage of intergranular fracture is not high enough). The tilt angle of each facet is taken into account in the WDS quantification, using the method detailed in sections 3.3 and 3.4.

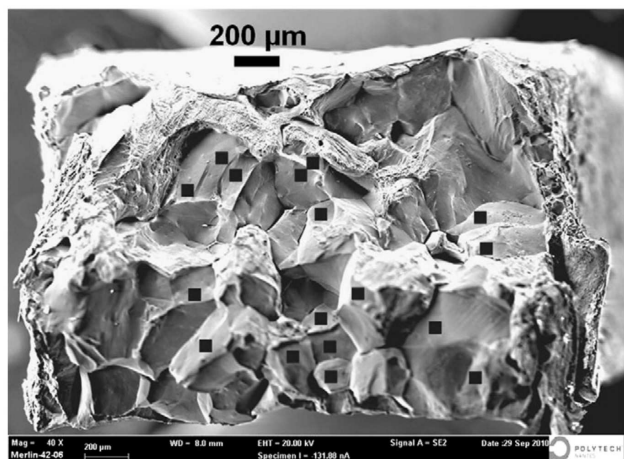


Fig. 9. Fracture surface of the specimen annealed 75 min at 750°C and then fractured by tensile test in liquid nitrogen. The black squares indicate the analyzed areas.

Table 3

WDS analysis conditions for the quantification of sulphur grain boundary segregation in nickel.

Accelerating voltage	20 kV
Beam current	~380 nA
Beam mode	The beam is scanning a $50 \times 50 \mu\text{m}$ area during analysis
Standard material	FeS_2
Spectrometer position for peak counting	0.5375 nm (2.307 keV)
Spectrometer position for background counting N°1	0.5199 nm (2.384 keV)
Spectrometer position for background counting N°2	0.5550 nm (2.233 keV)
Counting time on a grain boundary facet	180 s on sulphur peak 90 s on background position N°1 90 s on background position N°2 360 s
Number of analyzed facets per specimen	About 15 (depending on the specimen)
Total time needed for the complete analysis of one specimen	5 h on average

This method requires the specimen absorbed current to be measured for each analyzed facet that is considered as a flat tilted surface. The quantification equation is:

$$\mu = 2K \frac{I}{I_{\text{Std}}} \cos\theta = 2K \frac{I}{I_{\text{Std}}} \frac{0.36}{1 - C_{\text{ABS}} / C_B} \quad (26)$$

The factor 2 in Eq. (26) takes into account that when the sample is fractured, the sulphur is on average randomly distributed on both sides of the fracture surface. Then, the sulphur concentration on the analyzed surface is only one half of the grain boundary concentration. This factor 2 is also found in the quantification of grain boundary segregation by Auger spectroscopy.

The azimuth angle of the facet with respect to the WDS spectrometer is not taken into account here since it has no influence on the quantification as detailed in **Section 3.5**. Nevertheless, the facets chosen for analysis must roughly face the spectrometer to avoid any shadowing effect. If needed, the sample can of course be rotated in the SEM chamber.

Table 4 gives a detailed example of WDS analysis for a particular sample (750°C for 75 min). 17 grain boundary facets were analyzed on that sample. The average value of sulphur grain boundary concentration for that sample is $\mu = 23.2 \text{ ng cm}^{-2}$. The standard deviation over these 17 analyzed facets is 5.6 ng cm^{-2} , which represent 24% of the average value. The tilt angle of the analyzed facets is 41.0° on average. Not taking it into account in the quantification would lead to an overestimation of the sulphur grain boundary concentration of about 35% in the example presented in **Table 4**.

Fig. 10 shows the distribution of the measured sulphur concentration over the analyzed facets for 2 samples with different annealing times at 750°C (75 min and 5 h).

4.3. Repeatability of the technique

The repeatability of the technique can be defined as the variation of a number of measurements made in the *same* conditions on the *same* area of the sample. It can be expressed as [17,28]:

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{2}{I} \sqrt{\frac{I + 2I_{\text{Bg}}}{C_B \times t}} \quad (27)$$

where I is the intensity of the sulphur $K\alpha$ line (counts/s/nA), I_{Bg} the background intensity (counts/s/nA), C_B the beam current (nA), t the counting time (here $t = 180 \text{ s}$ on the peak and on the background). From the average values presented in **Table 4**, we have $I = 0.0154 \text{ counts/s/nA}$, $I_{\text{Bg}} = 0.1234 \text{ counts/s/nA}$ and $C_B = 350.5 \text{ nA}$. The repeatability for a given

Table 4

WDS quantification of the sulphur grain boundary concentration in a nickel sample annealed 75 min at 750 °C.

Grain boundary facet	C_{ABS} (nA)	$\cos\theta = \frac{0.36}{1 - C_{ABS}/C_B}$ Eq. (21)	Tilt angle θ (°)	I_{PK} (counts/s/nA)	I_{BG} (counts/s/nA)	$I = I_{PK} \cdot I_{BG}$ (counts/s/nA)	k -ratio I/I_{Std}	Sulphur grain boundary concentration μ (ng.cm ⁻²) Eq. (26)
1	174	0.713	44.5	0.1542	0.1326	0.0217	8.781×10^{-5}	32.1
2	188	0.778	38.9	0.1427	0.1311	0.0116	4.697×10^{-5}	18.7
3	201	0.846	32.2	0.1439	0.1306	0.0133	5.391×10^{-5}	23.4
4	180	0.742	42.1	0.1138	0.1037	0.0101	4.107×10^{-5}	15.6
5	195	0.809	36.0	0.0998	0.0827	0.0171	6.919×10^{-5}	28.7
6	169	0.694	46.0	0.1205	0.1069	0.0135	5.484×10^{-5}	19.5
7	161	0.666	48.3	0.1304	0.1073	0.0231	9.360×10^{-5}	31.9
8	134	0.582	54.4	0.1605	0.1378	0.0228	9.244×10^{-5}	27.6
9	165	0.682	47.0	0.1545	0.1362	0.0183	7.439×10^{-5}	26.0
10	162	0.669	48.0	0.1307	0.1204	0.0103	4.165×10^{-5}	14.3
11	185	0.764	40.2	0.1507	0.1350	0.0156	6.340×10^{-5}	24.8
12	193	0.802	36.7	0.1376	0.1288	0.0088	3.552×10^{-5}	14.6
13	204	0.863	30.3	0.1513	0.1350	0.0163	6.629×10^{-5}	29.3
14	159	0.659	48.8	0.1354	0.1178	0.0176	7.138×10^{-5}	24.1
15	147	0.620	51.7	0.1517	0.1340	0.0177	7.173×10^{-5}	22.8
16	182	0.751	41.3	0.1526	0.1395	0.0131	5.299×10^{-5}	20.4
17	222	0.985	10.0	0.1281	0.1179	0.0102	4.153×10^{-5}	21.0
Average	178	0.743	41.0	0.1387	0.1234	0.0154	6.228×10^{-5}	23.2
$C_B = 350.5$ nA							$I_{Std} = 246.6$ counts/s/nA	

area can then be estimated to about 25% from Eq. (27). In other words, if one did the *same* measurement on the *same* area of the sample several times, the results would vary within 25%. For example, the result for the area N°1 in Table 4 can then be written: 32 ± 8 ng cm⁻². Of course, this repeatability could be improved by increasing the beam current and/or the counting time.

As shown before, the standard deviation observed over the 17 analyzed facets of the sample annealed 75 min at 750 °C (Fig. 10) is of 24%, which is of the same order as the repeatability of the technique (25%). It is then not possible here to say if the variation over the 17 facets of the sample comes from a real variation of the sulphur concentration from one facet to another or simply from the repeatability of the technique. To evidence a real variation of the concentration from one facet to another, the counting time should be increased in order to get a better repeatability.

The repeatability of the technique for a *whole* sample can be questioned. Let us consider the sample detailed in Table 4. The final average result for that sample is 23.2 ng cm⁻². The question is: if one reanalyzed the *same* sample several times, choosing exactly the *same* 17 areas to analyze each time, what would be the variation of the final average result? This question can be simply answered using Eq. (27) and considering a total counting time of $17 \times 180 = 3060$ s (17 facets analyzed during 180 s each). The repeatability is found to be 6%. The

result for the whole sample in Table 4 can then be written: 23.2 ± 1.4 ng cm⁻².

5. Example of application: kinetics of sulphur grain boundary segregation in nickel at 750 °C

In order to document the quantitative capabilities of the technique, we measured the complete kinetics of sulphur grain boundary segregation in nickel at 750 °C. Table 5 shows the sulphur grain boundary concentration for samples with different annealing times, as well as the number of analyzed facets, the approximate percentage of intergranular fracture and the fracture stress of the sample at the liquid nitrogen temperature. The sulphur grain boundary concentration is plotted against annealing time at 750 °C in Fig. 11.

First, it should be noticed that the fracture surface of the as-received material ($t=0$) was unexpectedly found to be partly intergranular and the grain boundary segregation was measured to be about 16 ng cm⁻² (this sulphur grain boundary segregation in the as-received state has been found later to result from cooling too slowly after high temperature annealing of the material).

Samples 1 and 2 had the same heat treatment, as well as samples 6 and 7. It can be seen that a very similar quantification is obtained for 2 samples with the same heat treatment, indicating the good repeatability of the technique.

It can also be observed that the sulphur grain boundary concentration decreases for long annealing times (60 h). This unexpected result has in fact been already documented by Larère et al. [29] in the nickel-sulphur system at 625 °C. It can be accounted for by the precipitation of NiS at grain boundaries, which consumes sulphur from the grain boundary [29].

According to the McLean model [30], the segregation kinetics is proportional to the square root of annealing time (for "short" annealing times).

$$\mu = \mu_0 + \frac{4C_v\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \quad (28)$$

where μ is the sulphur grain boundary concentration (ng cm⁻²), μ_0 is the sulphur grain boundary concentration in the as-received material (before annealing at 750 °C), C_v is the sulphur bulk concentration ($C_v = 5.4$ wt.ppm = $48 \mu\text{g cm}^{-3}$), D is the diffusion coefficient of sulphur in nickel (cm² s⁻¹) and t is the annealing time at 750 °C.

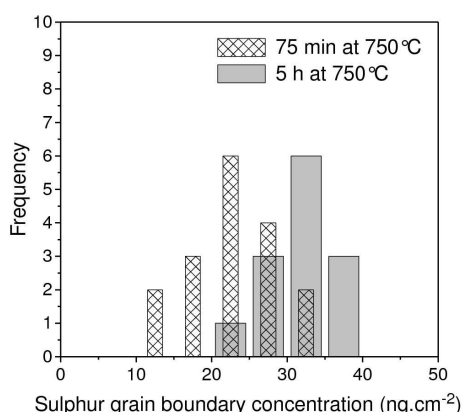


Fig. 10. Distribution of the sulphur concentration measured by WDS over the analyzed grain boundary facets (nickel samples annealed 75 min at 750 °C and 5 h at 750 °C).

Table 5

WDS quantification of the sulphur grain boundary concentration in nickel samples with different annealing times at 750 °C. Some fracture stress values are missing because of improperly cut tensile specimens.

Sample	Annealing time at 750 °C (min)	Sulphur grain boundary concentration μ (ng.cm ⁻²) Eq. (22)	Number of analyzed facets	Approximate percentage of intergranular fracture	Fracture stress (MPa)
1	0	16.8	11	20	692
2	0	15.8	9	20	613
3	2	20.9	9	30	Missing
4	5	18.9	15	30	643
5	18	22.5	14	50	Missing
6	75	26.0	13	80	535
7	75	23.2	17	80	465
8	162	31.8	12	80	348
9	300	31.3	13	80	293
10	720	32.5	23	80	184
11	3600	21.0	8	30	Missing

Using Eq. (28), the sulphur diffusion coefficient in nickel can be calculated from the initial slope of the kinetics. We found $D = 1.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ which is in acceptable agreement with the value deduced from the Vladimirov diffusion coefficient ($9.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 750 °C) [31]. It should be mentioned that the discrepancy between the two values of the diffusion coefficient could come from the value of sulphur bulk concentration ($C_v = 5.4 \text{ wt. ppm}$). The accuracy of this value, measured by Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS), is rather poor and the real bulk concentration could vary within a factor of 2 or 3 with respect to the one measured by GDMS.

It can be observed in Fig. 11 that equilibrium is reached after about 2.5 h annealing at 750 °C. The sulphur grain boundary concentration at equilibrium is 31.8 ng cm^{-2} or 6.0×10^{14} sulphur atoms. cm^{-2} , which corresponds to about one third (0.37) of the density of a (100) nickel plane or one half (0.52) of the density of a (110) nickel plane. This is in good agreement with the 0.44 sulphur fractional monolayer content measured at grain boundaries of nickel by Larère et al. [29] using Auger spectroscopy after equilibrium annealing at 625 °C.

Fig. 12 shows the variation of the nickel fracture stress over annealing time at 750 °C. It should be mentioned that the uncertainty on the fracture stress measurement is as high as some tens of MPa because of the small section of the tensile specimens ($2 \times 3 \text{ mm}$). Nevertheless, comparing Figs. 11 and 12, there is a clear correlation between the sulphur grain boundary concentration and the fracture stress. The fracture stress is plotted versus the sulphur grain boundary concentration in Fig. 13. The ductile fracture stress for annealed nickel usually lies between 650 and 700 MPa. It can be observed on Fig. 13 that the fracture stress starts to deviate from the ductile fracture stress as soon as the sulphur grain boundary concentration reaches about

15 ng cm^{-2} , which also corresponds to the occurrence of partly intergranular fracture.

6. Atmospheric contamination of fracture surfaces

The main advantage of the WDS technique with respect to the Auger spectroscopy is that samples can be prepared *ex-situ*. Nevertheless, it could be questioned whether the surface contamination by hydrocarbons or atmospheric gases (CO_2 , NO , SO_2 ...) has an effect on the WDS measurement. Two kind of contamination will be considered: carbon and oxygen contamination on one hand and sulphur contamination on the other hand.

6.1. Carbon and oxygen contamination

As already pointed out in ref. [17], the WDS technique is practically insensitive to this kind of contamination coming from various molecules of the atmosphere (CO_2 , hydrocarbons...). This can be simply accounted for by calculating the absorption of the sulphur $K\alpha$ line in the surface contamination layer. For the sake of simplicity, the contamination layer will be assumed to be pure carbon with a density of 2 and a thickness of 10 nm (which gives a carbon mass thickness of $2 \mu\text{g cm}^{-2}$). The fraction of sulphur X-rays absorbed in the contamination layer is:

$$\varepsilon = 1 - \exp\left(-\frac{\eta e}{\cos \lambda}\right) \quad (29)$$

where η is the X-ray mass attenuation coefficient (in $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$) of the sulphur $K\alpha$ line ($E = 2.3 \text{ keV}$) in carbon, e is the mass thickness of the contamination layer (in g.cm^{-2}), λ is the emerging angle (equal to the

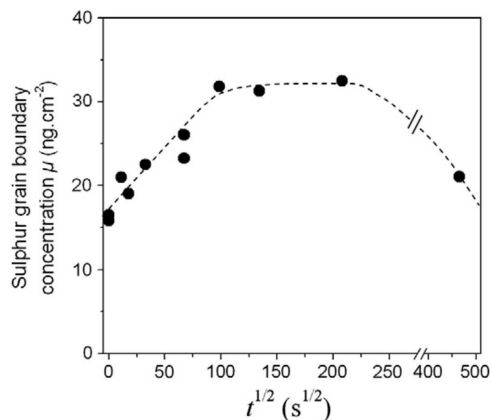


Fig. 11. Kinetics of sulphur grain boundary segregation at 750 °C in nickel measured by WDS.

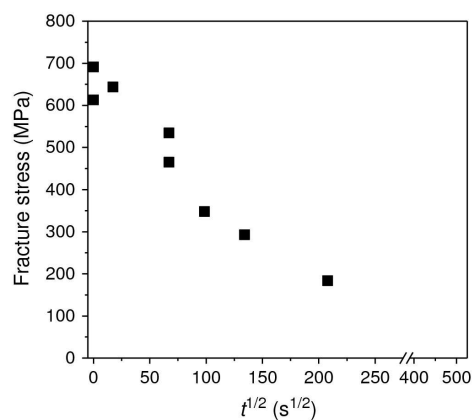


Fig. 12. Variation of the nickel fracture stress over the annealing time at 750 °C.

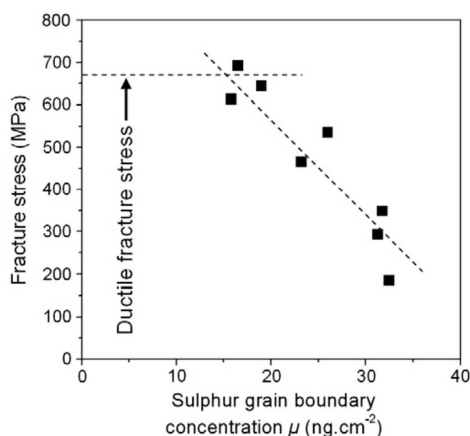


Fig. 13. Nickel fracture stress plotted versus the sulphur grain boundary concentration.

take-off angle if the specimen is in normal incidence). Considering $\eta = 186 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ [32], $e = 2 \mu\text{g cm}^{-2}$ and $\lambda = 30^\circ$, one gets: $\varepsilon = 0.0004$. In other words, the fraction of X-rays absorbed in the contamination layer is absolutely negligible. That is the reason why the WDS technique is insensitive to surface contamination. On the contrary, the same calculation of absorption applied to Auger spectroscopy show that practically 100% of the sulphur Auger electrons ($E = 0.15 \text{ keV}$) would be absorbed in such a contamination layer, which makes Auger spectroscopy irrelevant for ex-situ fractured specimens.

6.2. Sulphur contamination

It is known that atmosphere contains sulphur, especially as sulphur dioxide SO_2 , the concentration of which is typically about $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (or 0.05 wt.ppm) in air (see for example [33]). To assess the possibility of surface contamination of our samples by sulphur coming from the atmosphere, the following procedure was carried out.

A nickel sample was fractured at room temperature to get a fully ductile fresh fracture (it was found that this procedure gives cleaner surfaces than a classical metallographic preparation of nickel). The sample was then immediately introduced into the SEM chamber for WDS analysis. Several flat portions of the fracture surface were chosen for analysis. After analysis, the sample was taken out of the chamber and simply stored in a small plastic box (using a holder to prevent any contact of the fracture surface with anything). No particular further precaution was taken. The sample surface was analyzed again after one and two weeks (the same areas of analysis were chosen). Fig. 14

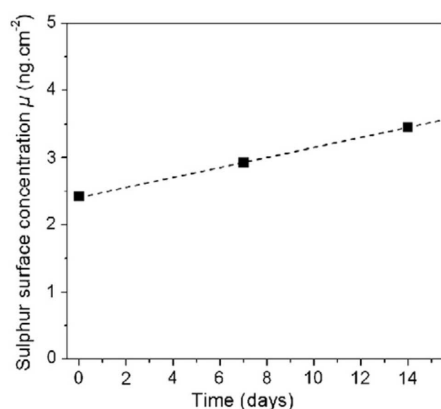


Fig. 14. Variation of the sulphur surface concentration on a freshly fractured nickel surface over 2 weeks.

shows the variation of the sulphur surface concentration over time. The measured “surface” concentration at $t = 0$ (first analysis) is in fact very likely to be the contribution of bulk sulphur ($\sim 2.0 \text{ ng cm}^{-2}$, see Section 3.6). A slight increase of the sulphur surface concentration is observed after one and two weeks storage, which would indicate a small surface contamination from the atmosphere. The variation seems to be linear and the contamination rate would be about 0.5 ng cm^{-2} of sulphur per week. It should be mentioned nevertheless that such a small variation is within the repeatability of the technique. So this sulphur contamination rate of 0.5 ng cm^{-2} per week should be considered with caution.

Anyway it can be concluded from Fig. 14 that there is no significant sulphur contamination of the nickel surfaces from the atmosphere within some days and even weeks using normal storage conditions. Nevertheless, the sulphur contamination could become significant after months of storage.

7. Conclusion

New developments of the WDS technique for the quantification of grain boundary segregation are presented in this paper. The material used here is pure nickel containing a couple of wt. ppm of sulphur. The measurement of sulphur grain boundary segregation is made on the fracture surface of an ex-situ fractured sample. Contrary to what was presented in a previous paper [17], the WDS quantification was made here at one voltage only, which makes it faster and simpler. The quantification is obtained using a simple proportionality equation between the grain boundary solute concentration and the X-ray intensity. The result of the WDS technique is expressed in mass of solute per unit surface (g.cm^{-2}) and is then different from (and complementary to) an Auger result expressed as a fraction of monolayer.

The tilt angle of each analyzed grain boundary facet is estimated from the absorbed specimen current and taken into account in the quantification. Not taking the tilt angle into account leads to an overestimation of the solute grain boundary concentration of several tens of percents. On the contrary, it has been shown that the technique is insensitive to the orientation (azimuth angle) of the analyzed grain boundary facet with respect to the WDS spectrometer. It is then not needed to take that angle into account.

The contribution of solute bulk content to the X-ray intensity was neglected here, although the analyses were carried out at “high” voltage (20 kV). This was possible here because the solute bulk concentration is very low (5.4 wt.ppm). Nevertheless, for materials with higher solute bulk contents (for example steels containing about 100 wt. ppm of phosphorus), an analysis at “low” voltage ($\sim 5 \text{ kV}$) would be required.

The technique exhibits a good repeatability ($\sim 5\%$) for reasonable counting times (a couple of minutes per facet).

An example of an application was detailed in this paper. WDS was used to study the kinetics of sulphur grain boundary segregation in nickel at 750°C . The results are consistent with the 3 steps already described by Larère et al. [29]: (1) sulphur segregation to grain boundaries by solid state diffusion, (2) equilibrium, and finally (3) a decrease of the sulphur grain boundary concentration (due to grain boundary precipitation of NiS [29]).

A good correlation between the low temperature fracture stress of nickel and the sulphur grain boundary concentration measured by WDS was found as well.

The possibility of contamination of the analyzed fracture surfaces by the atmosphere was assessed. It is shown that the carbon-rich (and/or oxygen-rich) contamination layer that forms by simple contact with the atmosphere does not absorb the sulphur $\text{K}\alpha$ line ($E = 2.3 \text{ keV}$) and has consequently no effect on the WDS quantification of sulphur segregation.

Furthermore, the possible sulphur contamination coming from the atmosphere (SO_2) is estimated to be as low as 0.5 ng cm^{-2} per week,

which means that the fractured samples could be stored in ambient air for a couple of weeks before WDS analysis without any significant sulphur contamination.

References

- [1] C. Naudin, J.M. Frund, A. Pineau, *Scripta Materialia* 40 (1999) 1013.
- [2] R.A. Mulford, C.J. McMahon, D.P. Pope, H.C. Feng, *Metallurgical and Materials Transactions A* 7A (1976) 1183.
- [3] F. Christien, R. Le Gall, G. Saindrenan, *Metallurgical and Materials Transactions A* 34 (2003) 2483.
- [4] L. Ben Mostepha, G. Saindrenan, N. Barbouth, A.M. Brass, J. Chêne, *Scripta Metallurgica et Materialia* 24 (1990) 773.
- [5] F. Christien, Y. Borjon-Piron, R. Le Gall, S. Saillet, *Materials Characterization* 61 (2010) 73.
- [6] V.J. Keast, D.B. Williams, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5 (2001) 23.
- [7] U. Alber, H. Mülleijans, M. Rühle, *Ultramicroscopy* 69 (1997) 105.
- [8] D.A. Muller, S. Subramanian, P.E. Batson, J. Silcox, S.L. Sass, *Acta Materialia* 44 (1996) 1637.
- [9] J.M. Pénisson, T. Vystavel, *Acta Materialia* 48 (2000) 3303.
- [10] C. Li, D.B. Williams, *Micron* 34 (2003) 199.
- [11] E.A. Marquis, J.M. Hyde, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 69 (2010) 37.
- [12] S. Duguay, A. Colin, D. Mathiot, P. Morin, D. Blavette, *Journal of Applied Physics* 108 (2010) 34911.
- [13] D. Mangelinck, K. Hoummada, A. Portavoce, C. Perrin, R. Daineche, M. Descoins, D.J. Larson, P.H. Clifton, *Scripta Materialia* 62 (2010) 568.
- [14] S. Lozano-Perez, M. Schröder, T. Yamada, T. Terachi, C. English, C. Grovenor, *Applied Surface Science* 255 (2008) 1541.
- [15] M. Kurban, U. Erb, K. Aust, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1053.
- [16] P. Lejcek, *Grain Boundary Segregation in Metals*, Springer, 2010, p. 26, (Chapter 3).
- [17] F. Christien, R. Le Gall, *Surface Science* 602 (2008) 2463.
- [18] <http://www.samx.com>.
- [19] R.H. Packwood, J.D. Brown, *X-Ray Spectrometry* 10 (1981) 138.
- [20] J.L. Pouchou, F. Pichoir, Basic expressions of PAP computation for quantitative EPMA, *Proc. ICXOM 11*, Publ. Univ. Western Ontario, 1987, p. 249.
- [21] J.L. Pouchou, F. Pichoir, D. Boivin, The XPP procedure applied to quantitative EDS X-ray analysis in the SEM, *Microbeam Analysis, Microbeam Analysis*, San Francisco Press, 1990, p. 120.
- [22] M. Perdereau, J. Oudar, *Surface Science* 20 (1970) 80.
- [23] J.L. Pouchou, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*, in: F. Brisset, et al., (Eds.), ESP Sciences, Les Ullis, France, 2008, p. 456, (Chapter 12).
- [24] J. Goldstein, et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, 2008, p. 61, (Chapter 3).
- [25] F. Arnal, P. Verdier, P.D. Vincensini, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 268 (1969) 1526.
- [26] H. Bruining, *Physica* 3 (1936) 1046.
- [27] R. Shimizu, K. Murata, *Journal of Applied Physics* 42 (1971) 387.
- [28] M. Ancey, F. Bastenaire, R. Tixier, *Journal of Physics D: Applied Physics* 10 (1977) 817.
- [29] A. Larere, M. Guttman, P. Dumoulin, C. Roques-Carmes, *Acta Metallurgica* 30 (1982) 685.
- [30] D. McLean, *Grain boundaries in metals*, Clarendon Press, Oxford, 1957.
- [31] A.B. Vladimirov, V.N. Kaigorodov, S.M. Klotzman, I.S. Trakhtenberg, *Fizika Metallov i Metallovedenie* 39 (1975) 319.
- [32] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>.
- [33] R.K. Kaufmann, B. Davidsdottir, S. Garnham, P. Pauly, *Ecological Economics* 25 (1998) 209.

III. Analyse quantitative de la ségrégation interfaciale par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

L'université de Nantes m'a accordé en 2010-2011 un CRCT (congé pour recherche ou conversion thématique). J'ai choisi de m'installer pendant cette période au département Matériaux de l'Université d'Oxford pour travailler avec C.R.M. Grovenor sur la mise au point d'une méthode de quantification de la ségrégation intergranulaire par microsonde ionique (NanoSIMS). A notre connaissance, la première mise en évidence de ségrégations intergranulaires par microsonde ionique date de 1988 [91]. Les études publiées ensuite dans les années 1990 et 2000 [92, 93, 94, 95, 96] se cantonnent à des analyses qualitatives, visant à démontrer la présence de tel ou tel élément dans les joints de grains, sans quantification. L'objectif du travail présenté ici est de mettre au point une technique quantitative.

Contrairement aux techniques Auger et WDS qui nécessitent la rupture intergranulaire de l'échantillon, l'analyse SIMS que nous avons mise au point est réalisée sur une coupe polie du matériau, comme l'illustre la figure 19. Elle permet donc d'accéder à tout type de joint de grain, alors que les techniques Auger et WDS, du fait de la rupture de l'échantillon, sélectionnent les joints dits « généraux », les plus propices à la ségrégation.

On peut souligner l'excellente sensibilité de l'analyse SIMS : dans nos conditions de travail (temps de comptage de 10 minutes par joint analysé), nous avons évalué la limite de détection à environ 0.005 monocouche de soufre intergranulaire.

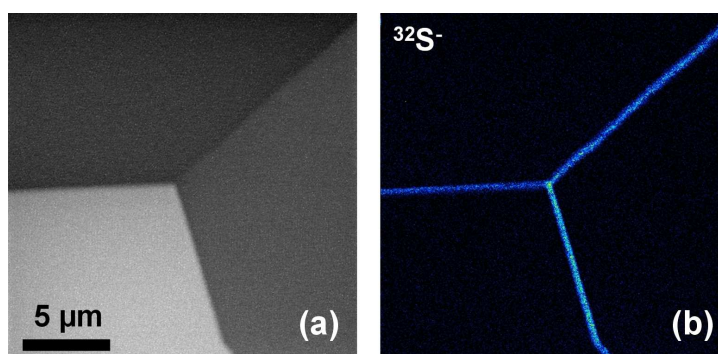


Figure 19 : (a) Image en électrons secondaires obtenue par NanoSIMS autour d'un point triple dans un échantillon de nickel recuit à 550°C. (b) Cartographie du soufre correspondante (F. Christien).

Quantification of grain boundary equilibrium segregation by NanoSIMS analysis of bulk samples

F. Christien,^{a,b,*} C. Downing,^a K. L. Moore^a and C. R. M. Grovenor^a

A technique for the quantification of equilibrium grain boundary segregation by high resolution secondary ion mass spectroscopy (NanoSIMS) on simple metallographically polished surfaces has been demonstrated for the model system of sulphur segregation to nickel grain boundaries. Samples of nickel containing 5.4 wt ppm of sulphur were annealed at different temperatures to achieve different equilibrium sulphur grain boundary concentrations, ranging from less than 1% to about 50% of a monolayer. Quantification was carried out from sulphur concentration profiles acquired across about 20 grain boundaries in each sample. An internal standard (nickel containing a known concentration of sulphur in solid solution) was used for calibration. It is found that, depending on the annealing temperature, the average grain boundary sulphur concentration ranges from 0.9 to 25.8 ng cm⁻² (or 1.7 10¹³ to 4.8 10¹⁴ atoms cm⁻²), i.e. ~0.015 to ~0.43 monolayer. Thermodynamic analysis gives a segregation free energy of -97.8 kJ mol⁻¹ and a grain boundary sulphur concentration at saturation of 26.7 ng cm⁻² (or 5.0 × 10¹⁴ atoms cm⁻²), i.e. ~0.44 monolayer, in good agreement with previous measurements on this system. The limit of detection of the technique is shown to be as low as 0.24 ng cm⁻² (or 4.5 × 10¹² atoms cm⁻²), i.e. ~0.004 monolayer, with a counting time of only 10 min. Copyright © 2012 John Wiley & Sons, Ltd.

Keywords: SIMS; microbeam techniques; Auger electron spectroscopy (AES); traces; surface analysis

Introduction

Segregation of impurity elements to the grain boundaries in metals can lead to dramatic degradation of their mechanical properties. For example sulphur is known to strongly embrittle nickel and nickel alloys when it segregates to grain boundaries.^[1,2]

Grain boundary segregation has been extensively studied over the last 40 years, mainly using AES.^[3] A review of possible techniques for the analysis of grain boundary segregation is given in.^[4] The conventional route for AES analysis of grain boundaries is to fracture the sample in ultra-high vacuum and then to analyse the fracture surface. Because most solute segregation phenomena of practical and industrial interest are usually associated with grain boundary embrittlement, the sample breaks in an intergranular fashion, which allows the analysis of the grain boundary chemistry by studying the exposed surface.

More recently, it has been demonstrated that high resolution secondary ion mass spectroscopy (NanoSIMS) can be used to detect grain boundary segregation on a simple polished cross-section.^[5–10] The main advantages of NanoSIMS compared with AES for the analysis of grain boundary equilibrium segregation is that no sample fracture is required, so that all grain boundaries can be studied not just those that can be fractured, and that the sample preparation is very simple, only requiring a good metallographic polish. Nevertheless, analysis of grain boundary segregation by NanoSIMS on different systems has remained only qualitative so far. In other words, NanoSIMS has been used to detect grain boundary segregation, but no quantification of the extent of segregation has been given. The aim of the work presented here is to demonstrate how the NanoSIMS can *quantitatively* determine grain boundary equilibrium segregation.

Materials and sample preparation

Material for grain boundary analysis

The material used for this work is a 3-mm-thick pure nickel sheet provided by ArcelorMittal Aperam (Imphy, France). In the as-received conditions, the material is fully recrystallised and the grain size is ~250 µm. The nominal bulk sulphur content is 5.4 wt ppm (measured by glow discharge mass spectroscopy).

A very simple system was deliberately chosen here (pure nickel with 5.4 wt ppm of sulphur) to avoid complex grain boundary phenomena, such as multielemental cosegregation or grain boundary precipitation. Grain boundary segregation has already been studied in this system,^[1,11] especially by Auger spectroscopy. It has been shown that sulphur segregates by solid state diffusion during annealing. No other segregated element is found at the grain boundaries. Neither cosegregation, nor grain boundary precipitation is expected here.

For NanoSIMS analysis, five samples (3 × 5 × 10 mm) were cut from the sheet and annealed under high vacuum at five temperatures to reach different levels of equilibrium segregation. Table 1 shows the annealing times and temperatures, and the corresponding

* Correspondence to: F. Christien, LUNAM Université, Université de Nantes, Polytech' Nantes, Laboratoire Génie des Matériaux et Procédés Associés, Rue Christian Pauc, 44306 Nantes Cedex 3, France. E-mail: frederic.christien@univ-nantes.fr

a Department of Materials, University of Oxford, Parks Road, OX1 3PH Oxford, UK

b LUNAM Université, Université de Nantes, Polytech'Nantes, Laboratoire Génie des Matériaux et Procédés Associés, Rue Christian Pauc, 44306 Nantes Cedex 3, France

Table 1. Annealing conditions of the five nickel samples used in this study

Annealing temperature (°C)	Annealing time	Expected sulphur grain boundary fractional monolayer content X
550	64 days	0.415
750	12 h	0.220
900	1 h	0.082
950	30 min	0.058
1000	30 min	0.041

expected sulphur grain boundary fractional monolayer content estimated using Langmuir–McLean formalism:^[4,12–17]

$$\frac{X}{X_{\text{Max}} - X} = C_V \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (1)$$

where X is the sulphur grain boundary fractional monolayer content at equilibrium, X_{Max} is the sulphur grain boundary fractional monolayer content at saturation, C_V is the sulphur bulk atomic fraction ($C_V = 9.9$ at. ppm), ΔG is the sulphur grain boundary segregation free energy ($\Delta G = -98$ kJ mol⁻¹), R is the gas constant ($R = 8.314$ J mol⁻¹ K⁻¹) and T is the annealing temperature (K). To ensure that equilibrium segregation was reached, annealing times were calculated using the McLean kinetics equation^[12] and the sulphur bulk diffusion coefficient by Vladimirov^[18] ($D = 1.4$ cm² s⁻¹ $\times \exp(-218.6$ kJ mol⁻¹ / RT)).

After annealing, the samples were mechanically polished down to 1 μ m diamond paste, cleaned with ethanol and introduced into the NanoSIMS.

Standard materials

Because the aim of this study is to achieve quantification, standard materials of known composition are needed. Four pure nickel standards (to avoid matrix effects) with different sulphur concentrations were used (0.5, 38, 73 and 134 wt ppm, respectively). These materials were provided by ArcelorMittal-Aperam (Imphy, France) as 1 kg ingots (except the 0.5 ppm one which is from Wiggins Alloy Hereford, UK). The sulphur concentration in these standard materials was adjusted during fabrication by controlled additions of nickel sulphide (NiS) to the metal melt. Standard samples were cut from each 1 kg ingot, annealed briefly at 1250 °C (to ensure full dissolution and homogenisation of sulphur) and water-quenched to achieve a supersaturated solid solution. The sulphur concentration was then checked in each standard sample using electron probe microanalysis (EPMA), apart from the 0.5 ppm sample in which the sulphur concentration is below the limit of detection of EPMA. Very good agreement was found between the EPMA measurements and the sulphur concentration specified by the provider.

NanoSIMS analysis

Secondary ion mass spectroscopy analysis was performed using the CAMECA (Gennevilliers, France) NanoSIMS 50 ion microprobe, which allows simultaneous detection of five ionic species from the same sputtered volume with high mass and high spatial resolution while still maintaining up to 50% transmission of all the secondary ions, which is necessary to achieve high sensitivity.^[19] A focused 16 keV Cs⁺ primary ion beam is scanned over the surface of the sample and the sputtered negative secondary

ions are collected and analysed using a double focusing mass spectrometer. The primary Cs⁺ beam current was about 1.5 to 2 pA for all experiments. The following ion species were collected simultaneously: ¹⁶O⁻, ¹²C⁻, ¹⁴N⁻, ³²S⁻ and ⁵⁸Ni⁻. Only ³²S⁻ is of real interest in this work (the three other ion species were used to check the efficiency of surface cleaning before analysis and to monitor possible contamination during analysis).

Checking the standard materials used for calibration

As detailed below, the quantification of sulphur equilibrium segregation in this work is based on proportionality between the sulphur concentration and the measured yield of the ³²S⁻ ion. Therefore, it is important to check the proportionality on standards of known composition. Depth profiles were acquired on the four standard materials (0.5, 38, 73 and 134 wt ppm of sulphur) until steady-state was reached (Fig. 1(a)). The reasonable proportionality between sulphur bulk concentration and ³²S⁻ steady-state yield is shown in Fig. 1(b). Once the proportionality between ³²S⁻ yield and sulphur concentration has been demonstrated, the sulphur concentrations in the real samples can be calibrated using one standard material only. In the following, only the 73 ppm standard material was used.

Experimental procedure for the quantitative analysis of grain boundary equilibrium segregation

The experimental procedure for quantitative analysis of grain boundary segregation can be divided into four steps.

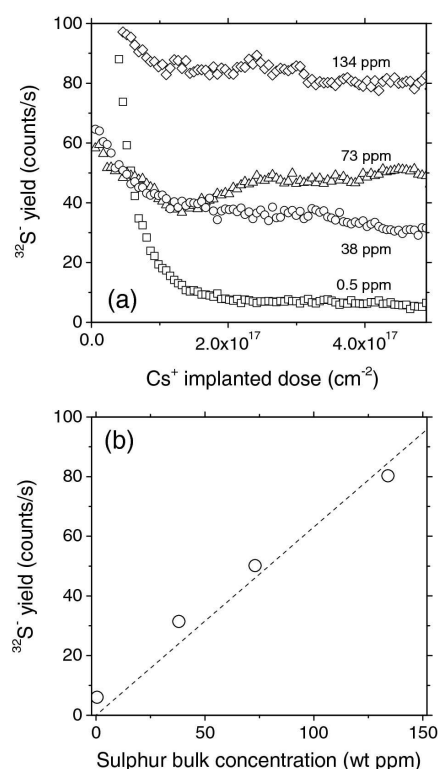


Figure 1. (a) Sulphur depth profiles on standard materials with different bulk sulphur concentrations as indicated. (b) Steady-state ³²S⁻ yield versus bulk sulphur concentration. The steady-state yield was estimated from the average yield between 4.0 and 4.9 $\times 10^{17}$ Cs⁺ ions cm⁻² in Fig. 1(a). Sputtered area: 20 \times 20 μ m. Primary beam current: \sim 90 pA.

Sample precleaning

Precleaning of the sample surface is required to show sufficient ion channelling contrast to see the grains in the secondary electron image. Because the materials used here are large-grained (250 μm), finding the grain boundaries can be very time-consuming. Therefore, cleaning was performed overnight by programming the NanoSIMS to sputter about 15 large areas (150 \times 150 μm) for 1 h each using the maximum primary ion beam current (no D1 aperture, primary current \approx 90 pA), implanting a dose of about 10^{16} Cs^+ ions cm^{-2} . This procedure normally reveals about 20 different grain boundaries to analyse on the following day.

Calibration

The $^{32}\text{S}^-$ yield was calibrated using the 73 wt ppm standard material. The standard material is first cleaned using the maximum primary beam current (no D1 aperture, primary current \approx 90 pA) until steady-state is reached. The $^{32}\text{S}^-$ yield is then measured on the standard material using the same aperture configuration as the one used on the samples for grain boundary analysis (300 μm D1 aperture (D1 = 2), primary beam current \approx 2 nA). This calibration is carried out three times a day because changes of about up to 20% in $^{32}\text{S}^-$ yield have been sometimes observed over a few hours. In that case, a linear time dependence of the $^{32}\text{S}^-$ yield between two calibrations is assumed.

Sample cleaning

A 4 \times 4 μm area containing a straight portion of grain boundary is then selected on the sample of interest from one of the areas cleaned overnight. This small area is cleaned using the maximum primary beam current (no D1 aperture, primary current \approx 90 pA) until steady-state of the $^{32}\text{S}^-$ signal is reached.

Imaging

The 300 μm D1 (D1 = 2) aperture is then inserted (primary current \approx 2 pA) for imaging. A 205 \times 205 pixel image is acquired on that 4 \times 4 μm area with a counting time of 0.015 s/pixel, taking about 10 min per image. Each image is formed by the detected secondary ions from a sputtered layer of a few nanometers thick. The process is repeated for about 20 grain boundaries per sample.

Figure 2 shows a secondary electron image (120 \times 180 μm) of the sample annealed at 950 $^\circ\text{C}$. It should be mentioned that twin boundaries were excluded from analysis. They are generally easy to distinguish from other boundaries because they are straight, usually not connected to any triple point and they frequently show some characteristic steps along particular crystallographic planes.

Quantification technique

Grain boundary concentration

Figure 3(a) shows an example of a $^{32}\text{S}^-$ map acquired on a grain boundary. Each pixel of the map can be converted from a $^{32}\text{S}^-$ yield, Y (counts/s), to a sulphur concentration, C , expressed in g cm^{-3} using the following proportional equation:

$$C = \frac{Y}{Y_{\text{Std}}} C_{\text{Std}} \quad (2)$$

where C_{Std} is the known sulphur concentration of the standard material (73 wt ppm = 6.5×10^{-4} g cm^{-3}) and Y_{Std} is the $^{32}\text{S}^-$ yield

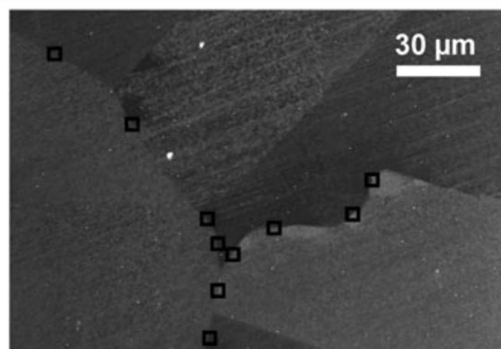


Figure 2. NanoSIMS secondary electron image of the sample annealed at 950 $^\circ\text{C}$. The black squares indicate the positions of some of the 4 \times 4 μm areas that were analysed on that sample for the quantification of grain boundary equilibrium segregation. A twin boundary can be seen in the upper part of the image.

(counts/s) measured on the standard material using the same aperture configuration as on the sample (300 μm D1 aperture).

The average sulphur concentration profile (Fig. 3(b)) perpendicular to the grain boundary is determined from the image by averaging the sulphur concentration along columns parallel to the grain boundary (approximately 200 pixels in each column). We have assumed that the peak observed on the profile is due to sulphur grain boundary equilibrium segregation, and that this segregation takes place on the grain boundary plane, which means that the segregated sulphur is concentrated within about one monolayer. It can be noticed that the observed peak width

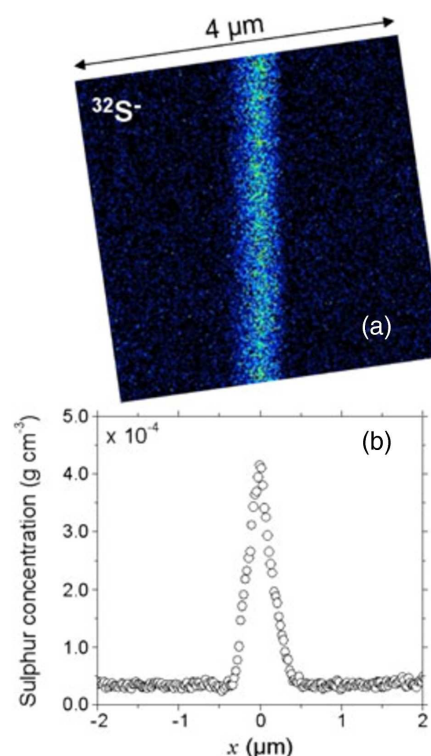


Figure 3. (a) $^{32}\text{S}^-$ map on a typical grain boundary of the sample annealed at 550 $^\circ\text{C}$. Image resolution: 205 \times 205 μm . Counting time: 0.015 s/pixel, i.e. 10 min per image. Primary beam current: \sim 1.5 pA. (b) Corresponding sulphur concentration profile across the boundary.

(~500 nm at half maximum) is about 1000 times larger than the grain boundary width (~0.5 nm). A general characteristic of microbeam techniques is that an object of real size A probed with a beam of size B has an 'observed' size $\sim A + B$. In this analysis, the size of the object (the grain boundary) is negligible in comparison to the size of the probe (~500 nm). The 'observed' object size is then equal to the probe size. In other words, the peak width observed in the sulphur concentration profile is not the grain boundary width, but the primary beam diameter. That large diameter is due to the high beam current (~2 pA) needed to achieve good counting statistics.

The sulphur grain boundary concentration can be determined from the peak area measured on the concentration profile (justification given in Appendix 1):

$$\mu = \Omega \cos\theta \quad (3)$$

where μ is the sulphur grain boundary concentration in g cm^{-2} , Ω is the peak area in g cm^{-2} and θ is the angle between the grain boundary plane and the vertical plane (Fig. 10 in Appendix 1). If the grain boundary is assumed to be vertical (i.e. perpendicular to the surface of analysis, $\theta = 0$), Eqn (3) simplifies to:

$$\mu = \Omega \quad (4)$$

In the following, the peak area Ω will be referred to as the 'apparent grain boundary concentration'.

Unfortunately, the grain boundaries are generally not vertical and there is no simple method to measure the θ angle for each analysed grain boundary. Nevertheless, it can be estimated (Appendix 2) that for a polycrystalline sample with equiaxed grains, the average θ angle over a large number of grain boundaries is about 33° and the average $\cos\theta$ term is

$$\overline{\cos\theta} \approx 0.79 \quad (5)$$

If the number of analysed grain boundaries on each particular sample is sufficiently high, an average sulphur grain boundary concentration $\bar{\mu}$ can be determined from

$$\bar{\mu} = 0.79\bar{\Omega} \quad (6)$$

where $\bar{\Omega}$ is the peak area (or apparent grain boundary concentration) averaged over all the analysed grain boundaries.

Bulk concentration

Let us come back to the concentration profile shown in Fig. 3(b). It can be observed that the background level is not zero and corresponds to the bulk sulphur content in the grains. For each sulphur map acquired on the different samples, a sulphur bulk concentration can thus be determined from the background level.

Detailed example of data analysis on the sample annealed at 900 °C

Table 2 gives a detailed example of NanoSIMS grain boundary analysis for the sample annealed at 900 °C. It can be noticed that the sulphur grain boundary concentration is found to be zero, i.e. below the limit of detection, in 3 boundaries out of 18. As explained later, the limit of detection for this technique is about 0.2 ng cm^{-2} (with a counting time of 10 min per image).

Table 2. Example of sulphur bulk and grain boundary analysis on the nickel sample annealed at 900 °C

Image	Bulk concentration (background level)		Grain boundary apparent concentration (peak area) Ω (ng cm^{-2})
	C_{Bulk} (g cm^{-3})	C_{Bulk} (wt ppm)	
1	$7.8 \cdot 10^{-5}$	8.8	3.6
2	$8.1 \cdot 10^{-5}$	9.1	12.2
3	$7.3 \cdot 10^{-5}$	8.2	8.2
4	$7.5 \cdot 10^{-5}$	8.4	10.5
5	$8.0 \cdot 10^{-5}$	8.9	13.1
6	$8.0 \cdot 10^{-5}$	9.0	4.6
7	$8.9 \cdot 10^{-5}$	9.9	12.5
8	$6.5 \cdot 10^{-5}$	7.3	0.0
9	$6.3 \cdot 10^{-5}$	7.0	10.5
10	$5.6 \cdot 10^{-5}$	6.3	13.4
11	$6.6 \cdot 10^{-5}$	7.5	7.7
12	$6.2 \cdot 10^{-5}$	6.9	1.0
13	$7.0 \cdot 10^{-5}$	7.9	20.5
14	$6.8 \cdot 10^{-5}$	7.7	13.5
15	$6.2 \cdot 10^{-5}$	6.9	0.0
16	$6.4 \cdot 10^{-5}$	7.2	10.0
17	$6.2 \cdot 10^{-5}$	7.0	9.0
18	$6.0 \cdot 10^{-5}$	6.8	0.0
Average	$7.0 \cdot 10^{-5}$	7.8	$\bar{\Omega}$ 8.4
Standard deviation	$0.9 \cdot 10^{-5}$	1.0	$\bar{\mu} = 0.79\bar{\Omega}$ 5.8
			6.4

The sulphur grain boundary concentration averaged over the 18 analysed grain boundaries is $\bar{\mu} = 6.4 \text{ ng cm}^{-2}$, which corresponds to 1.2×10^{14} sulphur atoms per cm^2 . This can be converted into a fractional monolayer content assuming that the atom density of a monolayer is the same as a (110) nickel plane for example ($1.14 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}$). With that assumption, it is found that

$$\bar{\mu} = 6.4 \text{ ng cm}^{-2} = 1.2 \times 10^{14} \text{ atoms cm}^{-2} = 0.106 \text{ monolayer} \quad (7)$$

The standard deviation of the sulphur apparent concentration (Ω) over the 18 grain boundaries is high (about 70% of the average value). There can be 2 contributions to that deviation; first, the real sulphur grain boundary concentration μ can indeed be very different from one grain boundary to another because of grain boundary segregation anisotropy^[4,20] and second, even for two grain boundaries with the same amount of segregation μ , the apparent sulphur concentration (peak area Ω) can be different if the two grain boundaries have different orientations with respect to the vertical plane ($\cos\theta$, Eqn (3)).

Effect of beam shape

As indicated previously, the shape and size of the sulphur peak observed in the concentration profiles is associated with the shape and size of the primary beam. It is interesting to check that the quantification of grain boundary segregation does not depend on the primary beam shape and/or size. One grain boundary was analysed several times using different beam focusing conditions. Figure 4 shows that the same peak area

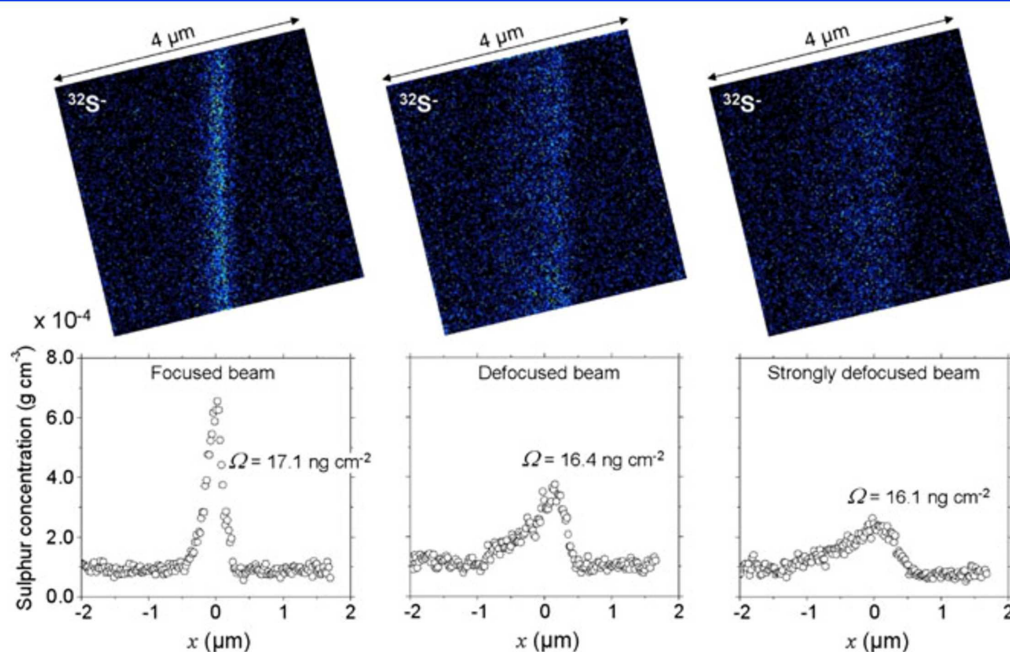


Figure 4. $^{32}\text{S}^-$ maps and sulphur concentration profiles on the same grain boundary for three different primary beam focusing conditions. The same peak area Ω (within about 5%) is found in all three cases.

Ω (ng cm^{-2}) is found no matter what the focusing conditions are. This means the quantification of grain boundary segregation using the peak area is rather insensitive to the primary beam conditions. In other words, the quantification is possible as long as a peak can be detected in the line profile, even if the beam has not been very carefully focused and/or stigmated.

Limit of detection

The limit of detection is given by the possibility of reliably detecting a peak on the sulphur concentration profile across the boundary. It can be assumed that a peak will be detectable as soon as it is higher than the 'noise', the 'noise' in this case being the fluctuations of the sulphur yield in the bulk. When considering for example the concentration profile shown in Fig. 3(b), the 'noise' observed on the background is approximately $\Delta C_{\text{Bulk}} \approx 3 \times 10^{-6}\text{ g cm}^{-3}$ (standard deviation). With this level of background noise, the smallest detectable peak height would also be about $3 \times 10^{-6}\text{ g cm}^{-3}$, which corresponds to an approximate apparent concentration (peak area) Ω_{lim} given by

$$\Omega_{\text{lim}} \approx w \times \Delta C_{\text{Bulk}} \approx 0.15\text{ ng cm}^{-2} \quad (8)$$

where w is the peak width at half-maximum ($w \approx 0.5\text{ }\mu\text{m}$ for a properly focused beam). It can be concluded from this calculation that the limit of detection for the analysis of sulphur grain boundary segregation in nickel by NanoSIMS is as low as 0.15 ng cm^{-2} , which represents about 0.0025 monolayer (assuming that a 'monolayer' has the density of a (110) nickel plane, i.e. $1.14 \times 10^{15}\text{ atoms cm}^{-2}$).

A more general approach can be used to express the limit of detection. The background noise is of statistical type (random distribution of sulphur atoms in the bulk) so that

$$\Delta Y_{\text{Bulk}} \approx \sqrt{Y_{\text{Bulk}}} \quad (9)$$

where Y_{Bulk} is the sulphur yield in the bulk and ΔY_{Bulk} is the 'noise' (standard deviation). It should be mentioned that Eqn (9)

is correct only if Y_{Bulk} and ΔY_{Bulk} are dimensionless, that is to say they must be expressed in number of counts (not in counts/s or g cm^{-3}). Y_{Bulk} is simply proportional to the sulphur bulk concentration C_{Bulk} (g cm^{-3}) and to the number of primary ions N

$$Y_{\text{Bulk}} = k C_{\text{Bulk}} N \quad (10)$$

where k is a proportionality constant ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$) that can be measured on a standard material of known composition. The smallest detectable peak height is then

$$h = \sqrt{Y_{\text{Bulk}}} = \sqrt{k C_{\text{Bulk}} N} \quad (\text{counts}) \quad (11)$$

where h is expressed in number of counts. Converting h to g cm^{-3} , the following is obtained:

$$h = \frac{\sqrt{k C_{\text{Bulk}} N}}{k N} = \sqrt{\frac{C_{\text{Bulk}}}{k N}} \quad (\text{g cm}^{-3}) \quad (12)$$

The area (g cm^{-2}) of the smallest detectable peak is then

$$\Omega_{\text{lim}} = wh = w \sqrt{\frac{C_{\text{Bulk}}}{k N}} \quad (\text{g cm}^{-2}) \quad (13)$$

where w is the peak width at half maximum.

In the analysed material, $C_{\text{Bulk}} \approx 5\text{ wt ppm} \approx 4.5 \times 10^{-5}\text{ g cm}^{-3}$. k can be determined using the number of counts measured on the standard material. For a primary current of 1.5 pA (i.e. $\sim 10^7\text{ Cs}^+$ ions per second), a $^{32}\text{S}^-$ yield of about 400 counts/s on average was measured on the standard material containing 73 wt ppm = $6.5 \times 10^{-4}\text{ g cm}^{-3}$ of sulphur, which corresponds to $k = 0.0658\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. The total counting time per point in a concentration profile as the one shown in Fig. 3(b) is 3 s, which corresponds to $N \approx 3 \times 10^7\text{ Cs}^+$ ions. For a properly focused beam, the peak width is about $w = 0.5\text{ }\mu\text{m}$ at half-maximum. From Eqn (13), it is found that

$$\Omega_{\text{lim}} = 0.5 \times 10^{-4} \sqrt{\frac{4.5 \times 10^{-5}}{0.0658 \times 3 \times 10^{-7}}} = 0.24 \text{ ng cm}^{-2} \approx 0.004 \text{ monolayer} \quad (14)$$

which is similar to the value estimated in Eqn (8).

Looking at Eqn (13), it is interesting to note that the limit of detection would be better if:

- (1) The primary beam is properly focused to get a small peak width w ;
- (2) The solute bulk concentration C_{Bulk} is low (which is the case in the material chosen in this work);
- (3) The SIMS yield is good (k is high, which is also the case for the material chosen in this work);
- (4) The number of primary ions is high (which can be achieved using a high beam current and/or a high counting time).

With regards to the bulk concentration, the material studied in this work is almost ideal (only 5 wt ppm of sulphur). However, it should be noticed that if the bulk concentration were to be increased by a factor of 100, the limit of detection Ω_{lim} would be degraded 'only' by a factor of 10 and would still be about 0.02 monolayer. This suggests that grain boundary segregation phenomena in other engineering alloys with higher bulk solute contents can also be studied in the same way.

Concerning the primary current, a compromise has to be made. A large D1 aperture could be used to increase the current

and hence the number of primary ions N , but that would dramatically degrade the lateral resolution and increase the peak width w . In our case, it was found that the best compromise was for a 300 μm D1 aperture, which corresponds to a primary current of about 1.5 to 2 pA (depending on the source settings).

It should be mentioned that the limits of detection determined in this section are expressed as apparent concentrations (Ω_{lim}). The limit of detection (expressed as a real grain boundary concentration (μ_{lim})) would be in general even lower than Ω_{lim} because $\mu = \Omega \cos \theta$ (see Eqn (3)).

Sulphur grain boundary equilibrium segregation versus annealing temperature

As already mentioned in the Material and sample preparation section, five samples of nickel were annealed at five different temperatures before NanoSIMS analysis. Typical $^{32}\text{S}^-$ maps and sulphur concentration profiles acquired in this work are shown in Fig. 5. Table 3 summarises the average sulphur grain boundary concentration determined from the NanoSIMS analyses on each sample. As expected, the equilibrium sulphur grain boundary concentration decreases with annealing temperature. It can be noticed that for the samples annealed at 900, 950 and 1000 $^{\circ}\text{C}$, a few grain boundaries were found with no sulphur segregation (i.e. no sulphur peak was detected on the concentration profile).

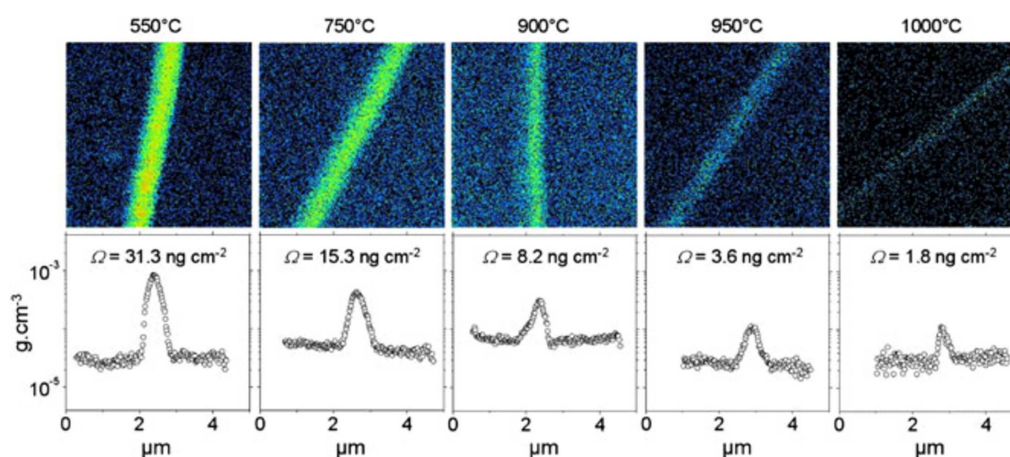


Figure 5. Typical grain boundary $^{32}\text{S}^-$ maps and corresponding concentration profiles acquired on the samples annealed at 550, 750, 900, 950 and 1000 $^{\circ}\text{C}$. The grain boundary apparent concentration Ω (peak area) is indicated on each profile.

Table 3. NanoSIMS analysis of sulphur grain boundary equilibrium segregation in five nickel samples with different annealing temperature

Sample	Annealing temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Average sulphur apparent grain boundary concentration $\bar{\Omega}$ (ng cm^{-2})	Ω standard deviation, $\Delta\Omega$, over the analysed grain boundaries (ng cm^{-2})	Average sulphur grain boundary concentration $\bar{\mu} = 0.79\bar{\Omega}$ (Eqn (6)) (ng cm^{-2})	Average sulphur fractional monolayer content (a 'monolayer' is assumed to be a (110) nickel plane)	Number of analysed grain boundaries	Number of grain boundaries with no detected sulphur segregation ($\Omega < \Omega_{\text{lim}}$)
1	550	32.6	± 21.3	25.8	0.426	17	0
2	750	17.1	± 11.9	13.5	0.223	18	0
3	900	8.4	± 5.8	6.6	0.109	18	3
4	950	3.0	± 3.4	2.4	0.040	18	1
5	1000	1.1	± 1.3	0.9	0.015	20	5

Figure 6 shows the distributions of the sulphur grain boundary apparent concentration, Ω , for each sample. The distributions are found to be quite wide. For example, the average $\bar{\Omega}$ and standard deviation $\Delta\Omega$ over the 17 boundaries analysed on the sample annealed at 550 °C are 32.6 ng cm⁻² and 21.3 ng cm⁻², respectively. The reasons for that large standard deviation have already been discussed above.

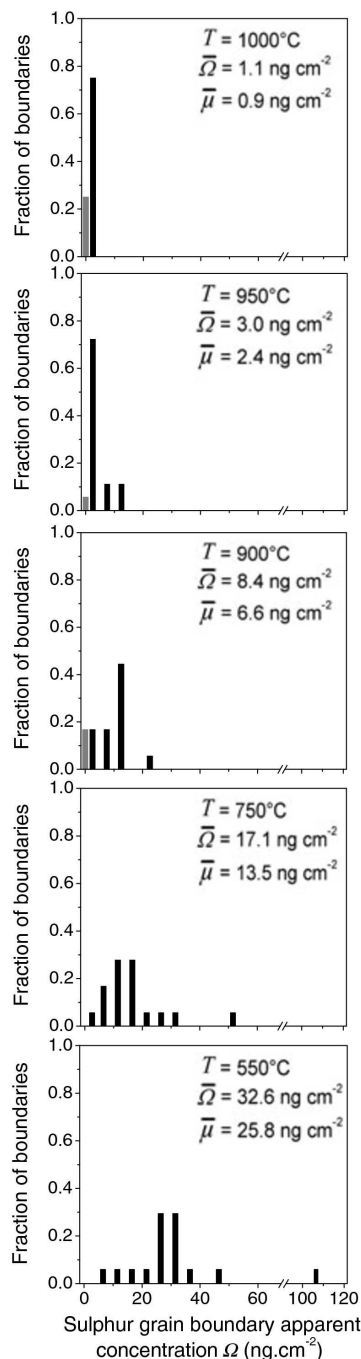


Figure 6. Distribution of the sulphur grain boundary apparent concentration, Ω , measured by NanoSIMS on five samples with different annealing temperatures. The gray bars correspond to boundaries where no sulphur was found.

Thermodynamic data analysis

Figure 7 shows the temperature dependence of the average sulphur grain boundary concentration at equilibrium, and we have analysed this using the well-known Langmuir–McLean formalism. Using grain boundary ‘concentrations’ (cm⁻² or g cm⁻²) rather than grain boundary ‘fractional monolayer contents’, and assuming that a ‘monolayer’ corresponds to a given density of atoms (cm⁻²), Eqn (1) can be rewritten

$$\frac{\mu}{\mu_{\text{Max}} - \mu} = C_V \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (15)$$

where μ is the sulphur grain boundary concentration at equilibrium (ng cm⁻²), μ_{Max} is the sulphur grain boundary concentration at saturation (ng cm⁻²), C_V is the sulphur bulk content ($C_V = 9.9$ at. ppm), ΔG is the sulphur grain boundary segregation free energy in nickel, T is the annealing temperature and R is the gas constant.

From μ_1 and μ_2 measured at two annealing temperatures T_1 and T_2 , respectively, μ_{Max} and ΔG can be determined numerically from Eqn (15). The following pairs of temperatures T_1 and T_2 were considered for this calculation: 550 °C/750 °C, 500 °C/900 °C, and 750 °C/900 °C. The other annealing temperatures (950 °C and 1000 °C) were not considered because the sulphur grain boundary concentration measured after annealing at those temperatures is very low and the relative uncertainty on those values is likely to be high.

Table 4 shows the obtained ΔG and μ_{Max} values. It should be noticed that different values of sulphur bulk concentration C_V were used for each annealing temperature (see section on ‘Bulk analysis’). For all the pairs of temperatures used, the ΔG and μ_{Max} values obtained are very similar. It is observed that the segregation free energy slightly increases (in absolute value) with increasing temperature, which could indicate a slightly positive entropic contribution in the segregation free energy ΔG .

Considering a possible entropic contribution, Eqn (15) can be rewritten

$$\frac{\mu}{\mu_{\text{Max}} - \mu} = C_V \exp\left(-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}\right) \quad (16)$$

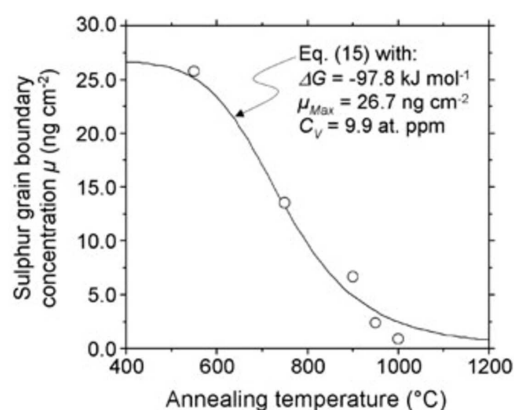


Figure 7. Temperature dependence of the equilibrium sulphur grain boundary concentration. NanoSIMS experimental data (points) fitted by Eqn (15) (line). The slight discrepancy between the experimental points and Eqn (15) at high temperature is due to a real sulphur bulk content significantly different from the nominal content (5.4 wt ppm = 9.9 at. ppm) used in Eqn (15) (see section on ‘Bulk analysis’).

Table 4. Thermodynamic analysis of the sulphur grain boundary equilibrium segregation data obtained by NanoSIMS at two different annealing temperatures T_1 and T_2

T (°C)	μ (ng cm ⁻²)		C_V (at. ppm)		ΔG (J mol ⁻¹)	μ_{Max} (ng cm ⁻²)
T_1 550	μ_1	25.8	C_V^1	7.7	-96 500	28.3
T_2 750	μ_2	13.5	C_V^2	10.8		
T_1 550	μ_1	25.8	C_V^1	7.7	-97 400	28.0
T_2 900	μ_2	6.6	C_V^2	14.3		
T_1 750	μ_1	13.5	C_V^1	10.8	-99 500	23.7
T_2 900	μ_2	6.6	C_V^2	14.3		
Average					-97 800	26.7

where ΔH and ΔS are the sulphur grain boundary segregation enthalpy and entropy respectively. From μ_1 , μ_2 and μ_3 measured at three annealing temperatures T_1 , T_2 and T_3 , respectively, μ_{Max} , ΔH and ΔS can be determined numerically from Eqn (16). Table 5 shows the obtained ΔH , ΔS and μ_{Max} values. ΔS is found to be very low (5.6 J mol⁻¹ K⁻¹) and it can be checked that such a low entropic term has no significant influence on the calculation of equilibrium sulphur grain boundary concentration. The entropic contribution can then be simply disregarded and the following thermodynamic parameters for sulphur grain boundary equilibrium segregation in nickel are obtained (Table 4):

$$\begin{cases} \Delta G = -97.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \mu_{Max} = 26.7 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \end{cases} \quad (17)$$

The ΔG value determined in this work is in excellent agreement with the value estimated by Larère from AES analysis (-98 kJ mol⁻¹ at 750 °C^[1]). The sulphur grain boundary concentration at saturation was determined to be: $\mu_{Max} = 26.7 \text{ ng cm}^{-2}$, which corresponds to a concentration of sulphur atoms in the grain boundary $N_{Max} = 5.02 \cdot 10^{14} \text{ atoms cm}^{-2}$. This can be converted to a fraction of a monolayer, X_{Max} , by assuming an atomic density at the grain boundary. Table 6 shows the results obtained by considering the three simple planes (100), (110) and (111) of the FCC nickel structure. X_{Max} is found to be 0.44 assuming for

Table 5. Thermodynamic analysis of the sulphur grain boundary equilibrium segregation data obtained by NanoSIMS at three different annealing temperatures T_1 , T_2 and T_3 to calculate the entropic contribution

T (°C)	μ (ng cm ⁻²)		C_V (at. ppm)		ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	μ_{Max} (ng cm ⁻²)
T_1 550	μ_1	25.8	C_V^1	7.7	-90 400	5.6	28.7
T_2 750	μ_2	13.5	C_V^2	10.8			
T_3 900	μ_3	6.6	C_V^3	14.3			

Table 6. Conversion of the sulphur grain boundary concentration at saturation μ_{Max} into a fraction of monolayer X_{Max}

μ_{Max} (ng cm ⁻²)	N_{Max} (atoms cm ⁻²)	hkl Ni plane	Atomic density N_{hkl} (atoms cm ⁻²)	$X_{Max} = \frac{N_{Max}}{N_{hkl}}$
26.7	$5.02 \cdot 10^{14}$	(100)	$1.61 \cdot 10^{15}$	0.31
		(110)	$1.14 \cdot 10^{15}$	0.44
		(111)	$1.86 \cdot 10^{15}$	0.27

example that the grain boundary has the same density as a (110) plane. This value is in very good agreement with the X_{Max} values determined by Larère *et al.* ($X_{Max} = 0.44$ ^[1]) and by Lejcek *et al.* ($X_{Max} = 0.40$ ^[21]) from AES experiments.

It should be emphasized that the thermodynamic data proposed here were determined from segregation measurements on a large number of randomly chosen grain boundaries of different types. The thermodynamic data proposed here are suitable for an 'average' or 'effective' grain boundary and one should keep in mind the possibility of segregation anisotropy^[4,20] leading to different equilibrium segregation levels from one grain boundary to another.

Figure 7 shows the temperature dependence of the sulphur grain boundary concentration calculated from Eqns (15) and (17), using $C_V = 5.4 \text{ wt ppm} = 9.9 \text{ at. ppm}$ as a sulphur bulk nominal content. Good agreement is obtained, although the *real* sulphur bulk content is different from the *nominal* bulk content, and is not exactly the same for all the samples (ranging from 1.8 to 7.8 wt ppm as explained in the next section).

Bulk analysis

As already mentioned in the previous section (Section on 'Quantification technique'), the background level of the acquired images can be used to determine the sulphur bulk concentration using Eqn (2). The sulphur bulk content was found to be quite homogeneous within a sample; for example in the sample annealed at 550 °C it ranges from 3.6 to 4.8 wt ppm over the 17 analysed areas. However, significant differences were observed from one sample to another as shown in Table 7. It is thought that those differences originate from long range (> 10 cm) heterogeneities in the nickel sheet. Nevertheless, the measured sulphur bulk concentration averaged over the five samples (4.4 wt ppm) is close to the nominal content (5.4 wt ppm).

For more accurate results, the NanoSIMS sulphur bulk concentrations shown in Table 7 (rather than the nominal content) were used in the above thermodynamic analysis of the grain boundary segregation data.

Table 7. NanoSIMS analysis of the sulphur bulk content in the five nickel samples used in this work

Sample	Annealing temperature (°C)	Average sulphur bulk concentration C_V (wt ppm)	C_V standard deviation over the analysed areas (wt ppm)	Number of analysed areas
1	550	4.2	± 0.4	17
2	750	5.9	± 1.7	18
3	900	7.8	± 1.0	18
4	950	1.8	± 0.5	18
5	1000	2.5	± 1.2	20
Average		4.4		

Segregation in different types of boundaries

Twin boundaries

A detailed study of sulphur segregation in twin boundaries was not undertaken in this work. Nevertheless, a few twin boundaries were analysed on several samples and in each case, no detectable segregation at all was found. This is shown for example on Fig. 8(b), which is the sulphur map acquired on an area containing two twin boundaries (white arrows). It is reminded here that twin boundaries were excluded from the quantitative analyses detailed in the previous sections. Only 'real' grain boundaries were considered for quantification.

Grain boundaries of different types

The sulphur map shown in Fig. 8(b) contains three adjacent grain boundaries (①, ② and ③). It can be observed that the sulphur yields from those three boundaries are very different. As the three boundaries are adjacent to one another, it is very likely that they have a similar orientation with respect to the vertical plane (i.e. approximately the same $\cos\theta$ term in Eqn (3)). The difference in yield of $^{32}\text{S}^-$ can therefore be attributed to a real difference of equilibrium sulphur concentration μ in the grain boundaries ①, ② and ③ with different crystal misorientations. This is an illustration of what is sometimes referred to as 'grain boundary segregation anisotropy'.^[4,20]

Conclusions

It has been shown in this work that accurate quantitative analysis of grain boundary equilibrium segregation can be achieved using high resolution SIMS on bulk samples. This is demonstrated by the fact that the thermodynamic parameters derived from our measurements of sulphur grain boundary segregation in nickel are in very good agreement with other studies from the literature.

The main advantages of NanoSIMS for the study of grain boundary segregation can be summarised as follows:

- (1) The limit of detection is as low as a few tenths of percent of a monolayer for about 10 min counting times.
- (2) The sample preparation is very simple: mechanical polishing down to 1 μm diamond paste.
- (3) No grain boundary fracture is required, in contrast to AES.
- (4) Any type of interface can be analysed (general or special grain boundaries, twin boundaries).

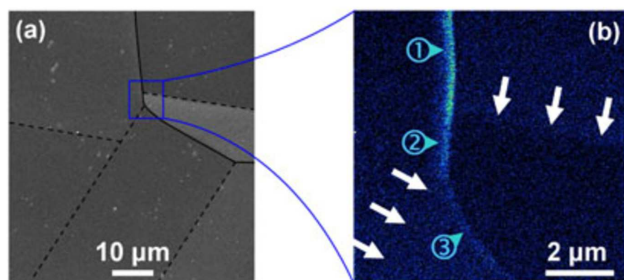


Figure 8. (a) Secondary electron image of the sample annealed at 750 °C showing grain boundaries (full lines) and twin boundaries (dotted lines). (b) $^{32}\text{S}^-$ NanoSIMS map showing no detectable sulphur segregation in the twin boundaries (white arrows) and different equilibrium segregation levels in three adjacent grain boundaries of different types (①, ② and ③).

- (5) Measurement of the solute bulk concentration in the vicinity of the grain boundary is also possible.
- (6) 10 to 15 boundaries can be analysed within 24 h (including cleaning, finding the grain boundaries, calibration and analysis) allowing the collection of good statistics within a reasonable experimental time.

We believe that this kind of analysis can make a useful contribution to the study of the influence of grain boundary segregation on materials properties in a wide range of industrially important systems, including P, S and B in Ni alloys and steels for example.

Appendix 1. Justification of Eqns (3) and (4)

A vertical grain boundary with a sulphur concentration μ (g cm^{-2}) is considered. V is the analysed volume, d is the raster size (or length of the concentration profile), e is the depth of analysis and S is the analysed grain boundary surface (Fig. 9(a)). Ω is the peak area measured on the concentration profile (g cm^{-2}) and C_{Bulk} is the 'background' sulphur concentration (g cm^{-3}) measured on the concentration profile (Fig. 9(b)).

The mean concentration \bar{C} (g cm^{-3}) over the analysed volume is defined by (Fig. 9(b)):

$$\bar{C} = \frac{1}{d} \int_{x=0}^d C(x) dx \quad (18)$$

There are two contributions to that mean concentration; first, the bulk contribution C_{Bulk} and second, the grain boundary contribution C_{GB} . C_{GB} (g cm^{-3}) is the mean concentration that would be measured over the analysed volume in the absence of bulk contribution.

$$\bar{C} = C_{\text{Bulk}} + C_{\text{GB}} \quad (19)$$

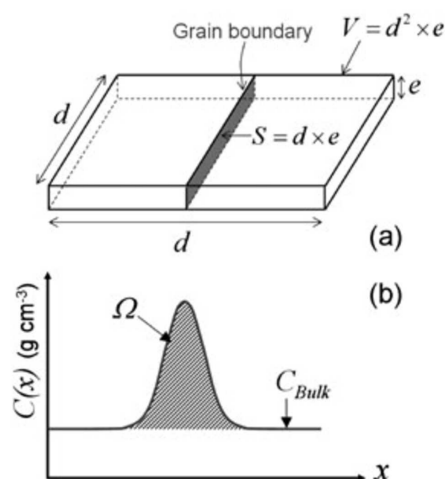


Figure 9. (a) Shape of the volume analysed by the NanoSIMS. V is the analysed volume, d is the raster size (in this work, $d = 4 \mu\text{m}$), S is the grain boundary surface that is analysed and e is the depth of analysis ($e \approx$ a few nm). (b) Solute concentration profile across the boundary. Ω is the profile peak area (g cm^{-2}) and C_{Bulk} is the solute bulk concentration (g cm^{-3}).

$$C_{GB} = \bar{C} - C_{Bulk} = \frac{1}{d} \int_{x=0}^d C(x) dx - C_{Bulk}$$

$$= \frac{1}{d} \left[\int_{x=0}^d C(x) dx - C_{Bulk} \times d \right] \quad (20)$$

By definition, the term in the bracket in Eqn (20) is simply the peak area Ω , so that

$$C_{GB} = \frac{\Omega}{d} \quad (21)$$

C_{GB} is the grain boundary contribution averaged over the whole analysed volume (g cm^{-3}). Assuming that this contribution comes entirely from the grain boundary plane, the grain boundary concentration μ (g cm^{-2}) can be determined

$$\mu = \frac{C_{GB} \times V}{S} = \frac{C_{GB} \times d^2 e}{de} = C_{GB} \times d \quad (22)$$

so that finally

$$\mu = \Omega \quad (23)$$

Now considering the case of an off-vertical grain boundary (Fig. 10), the grain boundary analysed surface becomes

$$S = \frac{de}{\cos\theta} \quad (24)$$

where θ is the angle defined on Fig. 10.

Equation (22) then becomes

$$\mu = \frac{C_{GB} \times V}{S} = \frac{C_{GB} \times d^2 e}{de} \cos\theta = C_{GB} \times d \cos\theta \quad (25)$$

For an off-vertical grain boundary, we then finally get

$$\mu = \Omega \cos\theta \quad (26)$$

Appendix 2. Justification of Eqns (5) and (6)

It has been demonstrated in Appendix 1 that the solute grain boundary concentration μ can be determined from the profile peak area Ω (also called 'apparent' grain boundary concentration) provided that the angle θ defined in Fig. 10 is known. Determining θ for individual grain boundaries is not (easily) achievable because it would require a three-dimensional analysis of the material, which the NanoSIMS instrument is not really designed for.

Nevertheless, as soon as a 'large' number of grain boundaries are analysed, an average $\cos\theta$ term can be considered in the quantification equation (Eqns (3) and (26)). This appendix aims at determining the average $\cos\theta$ term of Eqns (3) and (26) for a polycrystal with equiaxed grains.

Let us consider an individual grain (assumed spherical) of radius r (Fig. 11). This grain is assumed to be truncated by the cross-section surface (surface of analysis) at a height h . The intersection of the sphere (grain boundary) with the cross-section

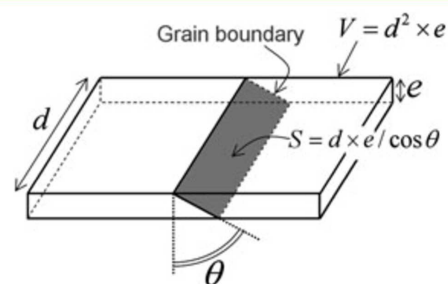


Figure 10. Off-vertical grain boundary in the analysed volume.

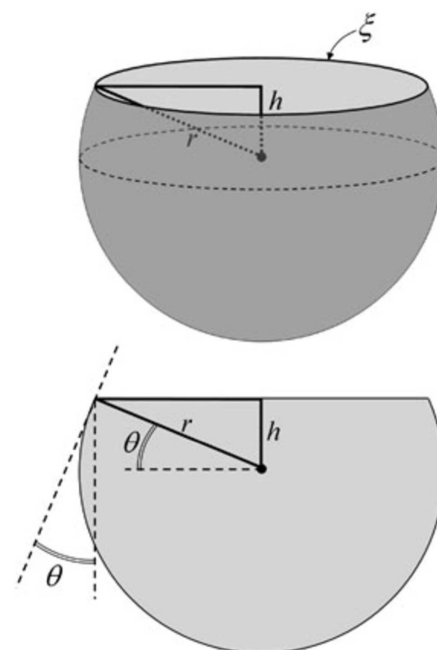


Figure 11. Spherical grain truncated by the cross-section plane at height h . A circle of circumference ξ is observed on the cross-section.

plane is a circle of circumference ξ :

$$\xi(\theta) = 2\pi r \cos\theta \quad (27)$$

In a polycrystal, the cross-section plane intersects a large number of grains at different heights, h , ranging from 0 to r . Each height h corresponds to a particular θ angle and a particular length of intersection ξ . The average of $\cos\theta$ (weighted by the length of intersection ξ) for a large number of grains truncated at various heights h is

$$\overline{\cos\theta} = \frac{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos\theta \times \xi(\theta) d\theta}{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \xi(\theta) d\theta} = \frac{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos^2\theta d\theta}{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos\theta d\theta} \quad (28)$$

which gives:

$$\overline{\cos\theta} = 0.79 \quad (29)$$

It is interesting to work out the average θ angle using the same approach

$$\bar{\theta} = \frac{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \theta \times \xi(\theta) d\theta}{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \xi(\theta) d\theta} = \frac{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \theta \cos \theta d\theta}{\int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos \theta d\theta} \quad (30)$$

which gives

$$\bar{\theta} = 0.57 \text{ rad} = 33^\circ \quad (31)$$

The grain boundary concentration μ in an individual grain boundary is given by Eqns (3) and (26). For a 'large' number of grain boundaries, the average concentration $\bar{\mu}$ is given by

$$\bar{\mu} = \overline{\Omega \cos \theta} \quad (32)$$

Because the μ (grain boundary concentration) values are expected to be quite widely distributed on one particular sample (because of segregation anisotropy), Ω and $\cos \theta$ can be assumed independent variables (zero covariance), which means that

$$\overline{\Omega \cos \theta} \approx \bar{\Omega} \times \overline{\cos \theta} \quad (33)$$

From Eqn (29), $\overline{\cos \theta} = 0.79$ and Eqn (33) can then be rewritten

$$\bar{\mu} = \bar{\Omega} \times \overline{\cos \theta} = 0.79 \bar{\Omega} \quad (34)$$

References

- [1] A. Larère, M. Guttman, P. Dumoulin, C. Roques-Carmes, *Acta Metall.* **1982**, 30, 685.
- [2] L. Ben Mostepha, G. Saindrenan, N. Barbouth, A. M. Brass, J. Chêne, *Scripta Metall. Mater.* **1990**, 24, 773.
- [3] M. P. Seah, *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, vol. 1, Wiley, New York, **1990**.
- [4] P. Lejcek, in *Grain Boundary Segregation in Metals*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [5] L. Karlsson, H. Norden, H. Odelius, *Acta Metall.* **1988**, 36, 1.
- [6] K. L. Gavrilov, S. J. Bennison, K. R. Mikeska, R. Levi-Setti, *Acta Mater.* **1999**, 47, 4031.
- [7] N. S. McIntyre, C. M. Huctwith, K. F. Taylor, E. Keating, N. O. Petersen, A. M. Brennenstuhl, *Surf. Interface Anal.* **2002**, 33, 447.
- [8] C. Dark, M. R. Kilburn, G. Hammer, C. Schneider, J. Mannhart, C. R. M. Grovenor, *J. Phys.: Conference Series* **2006**, 43, 272.
- [9] S. Lozano-Perez, M. Schröder, T. Yamada, T. Terachi, C. A. English, C. R. M. Grovenor, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255, 1541.
- [10] N. Valle, J. Drillet, A. Pic, H. N. Migeon, *Surf. Interface Anal.* **2011**, 43, 573.
- [11] P. Nowakowski, F. Christien, M. Allart, Y. Borjon-Piron, R. Le Gall, *Surf. Sci.* **2011**, 605, 848.
- [12] D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon Press, Oxford, **1957**.
- [13] M. Guttman, *Surf. Sci.* **1975**, 53, 213.
- [14] E. D. Hondros, M. P. Seah, *Int. Met. Rev.* **1977**, 22, 262.
- [15] J. du Plessis, G. N. van Wyk, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, 49, 1441.
- [16] R. G. Faulkner, *Int. Mater. Rev.* **1996**, 41, 197.
- [17] E. D. Hondros, M. P. Seah, S. Hofmann, P. Lejcek, in *Physical Metallurgy* (4th edn), (Eds: R. W. Cahn, P. Haasen), North-Holland, Amsterdam, **1996**, pp. 1201–1289.
- [18] A. B. Vladimirov, V. N. Kaigorodov, S. M. Klotzman, I. S. Trakhtenberg, *Fizika Metallov i Metallovedenie* **1975**, 39, 319.
- [19] http://www.cameca.fr/html/product_nanosims.html
- [20] P. Lejcek, S. Hofmann, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **1995**, 20, 1.
- [21] P. Lejcek, A. Rar, S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.* **2002**, 34, 375.

IV. Etude comparative de la ségrégation intergranulaire d'équilibre dans le système Ni-S par spectroscopie Auger, WDS et SIMS.

L'article présenté ici constitue une synthèse des mesures de ségrégation intergranulaire d'équilibre obtenues par trois techniques différentes (Auger, WDS et NanoSIMS) sur le même système Ni-S. L'essentiel des mesures Auger et WDS ont été réalisées par Marion Allart pendant sa thèse (2008-2009 et 2010-2012). Les mesures SIMS sont celles que j'ai effectuées pendant mon CRCT à Oxford.

Ce travail a mis en évidence une relation de proportionnalité entre les mesures Auger, exprimées comme une fraction de monocouche, et les mesures WDS, exprimées en masse de soluté par unité de surface (ng.cm^{-2}). Les mesures NanoSIMS sont systématiquement inférieures aux mesures WDS et Auger. Nous avons interprété ce résultat en relation avec la population de joints de grains analysée par les différentes techniques : les techniques Auger et WDS, du fait de la rupture de l'échantillon, donne accès aux joints plutôt « généraux », qui sont les plus ségrégés, donc les plus fragiles. Au contraire, la méthode NanoSIMS permet l'analyse de tout type de joint, y compris des joints spéciaux, peu propices à la ségrégation.

Le traitement des données par l'équation de Langmuir-McLean donne un résultat plutôt inattendu : bien que les populations de joints analysés par les différentes techniques soient visiblement différentes, nous avons obtenu la même valeur d'enthalpie de ségrégation par Auger / WDS ($\Delta H = -93.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et par NanoSIMS ($\Delta H = -97.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$). En revanche, les valeurs de concentration intergranulaire de soufre à saturation sont très différentes : nous avons obtenu $X_{\text{Max}} = 65.8 \text{ ng.cm}^{-2} = 0.97 \text{ monocouche}$ par Auger / WDS et $X_{\text{Max}} = 28.1 \text{ ng.cm}^{-2} = 0.42 \text{ monocouche}$ par NanoSIMS.

A multi-technique investigation of sulfur grain boundary segregation in nickel

M. Allart,^{a,*} F. Christien,^{a,*} R. Le Gall,^a P. Nowakowski^a and C.R.M. Grovenor^b

^a*Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, Rue Christian Pauc, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3, France*

^b*Department of Materials, University of Oxford, Parks Road, Oxford, UK*

Received 27 December 2012; revised 21 January 2013; accepted 23 January 2013

Available online 30 January 2013

The grain boundary segregation (GBS) of sulfur in nickel was studied using Auger electron spectroscopy (AES) and wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDS), and a linear correlation between the two techniques was demonstrated. The kinetics and thermodynamic parameters of sulfur GBS were determined. The discrepancy between the AES/WDS results obtained here and those from a previous study on the same material undertaken using secondary ion mass spectroscopy was interpreted in terms of the selection of grain boundary type by the sample preparation method.

© 2013 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Interface segregation; Auger; WDS; EPMA; SIMS

The detrimental effect of sulfur grain boundary segregation (GBS) on the mechanical properties of nickel and nickel alloys has been documented in several experimental studies [1,2]. The temperature dependence of equilibrium solute GBS obeys the well-known Langmuir–McLean equation [3]:

$$\frac{X}{X_{\text{Max}} - X} = \frac{C_V}{1 - C_V} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (1)$$

where X is the solute grain boundary (GB) concentration, X_{Max} is the solute grain boundary concentration at saturation, C_V is the bulk solute concentration, ΔG is the grain boundary segregation free energy (J mol^{-1}), R is the gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and T is the temperature (K). In Eq. (1), X can be expressed as a fraction of a monolayer or as a mass (or a number of atoms) of solute per unit grain boundary area. Only two experimental studies have been dedicated to the determination of the thermodynamic parameters (ΔG and X_{Max}) of sulfur GBS [4,5]. However, the values published in these studies must be considered with caution. The reliability of the ΔG value proposed by Larère et al. [4] can be seriously questioned since it was obtained “by supposing that at 700 °C, the maximum equilibrium seg-

regation is at least 95% of the saturation value”. However, no measurement of sulfur GBS supporting that assumption is presented in that work. Mulford et al. [5] have determined $\Delta G = 72.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ from Auger measurements undertaken on specimens equilibrated at several different temperatures in the range 500–900 °C. However, they used nickel containing a bulk concentration of sulfur $C_V = 75 \text{ at. ppm}$, which is very likely to be above the limit of solubility, at least in the temperature range 500–700 °C [6]. This means that the term C_V is not accurately known in that study.

The kinetics of GBS during isothermal annealing obeys the McLean kinetic equation [3]:

$$X = X_0 + \frac{4C_V\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}, \quad (2)$$

where X_0 is the solute grain boundary concentration before the annealing treatment to induce segregation, D is the solute bulk diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) at the annealing temperature and t is the annealing time. In Eq. (2), the bulk solute concentration, C_V , is expressed in cm^{-3} or g cm^{-3} (number of atoms or mass of solute per unit volume) and the GB concentration, X , is in cm^{-2} or g cm^{-2} . The sulfur bulk diffusion coefficient has been determined by Vladimirov et al. [7] using a radiotracer depth profiling technique on Ni crystals in the temperature range 800–1200 °C.

* Corresponding author. Tel.: +33 2 40 68 31 72; fax: +33 2 40 68 31 99; e-mail: frederic.christien@univ-nantes.fr

For the last 50 years, Auger electron spectroscopy (AES) has been the most widely used technique for the quantification of GBS [8,9]. The analysis is undertaken on an intergranular fracture surface, and since AES is highly sensitive to surface contamination, the specimen has to be fractured in situ, i.e. inside the ultrahigh-vacuum (UHV) chamber of the spectrometer. GBS measured using AES is expressed as a fraction of a monolayer [8,9]. Over the last five years, new experimental techniques have been proposed for the quantitative analysis of GBS. Nowakowski et al. [10] have demonstrated the possibility of quantitative determination of GBS using wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDS) in a scanning electron microscope (SEM). Like AES, WDS analysis is undertaken on an intergranular fracture surface. However, in contrast to AES, the specimen can be fractured ex situ, as it has been shown that WDS is practically insensitive to surface contamination. The WDS technique is, however, limited to systems with very low solute concentrations in the bulk. GBS as measured using WDS is expressed as a mass (or a number of atoms) of solute per unit surface in the grain boundary.

The possibility of quantitative determination of GBS by secondary ion mass spectroscopy (SIMS) using a NanoSIMS system has also been recently demonstrated by Christien et al. [11,12]. The NanoSIMS ion microprobe uses a highly focused (~ 50 nm) Cs^+ primary ion beam and a high-resolution magnetic sector mass spectrometer. The analysis of GBS using NanoSIMS is undertaken on a polished cross-section of bulk material, in contrast to AES and WDS where the analysis is done on a fracture surface. This is a major advantage as it allows the analysis of all the grain boundaries that intersect the polished surface, not only those that can be fractured as is the case for AES and WDS. As the lateral resolution of NanoSIMS is far above the GB width, the beam broadening effect is taken into account in the quantification procedure [11,12]. As for WDS, GBS measured using NanoSIMS is expressed as a mass (or a number of atoms) of solute per unit area of grain boundary.

The objective of this paper is the determination of the kinetics and thermodynamics of sulfur GBS using AES and WDS. A comparison with the data obtained in previous studies [11,12] using NanoSIMS on the same material is then presented.

The material used in this study is ultrahigh-purity nickel from Aperam. A 6 kg cast was prepared with controlled additions of sulfur. A sulfur bulk concentration of 5.4 wt. ppm was measured using glow discharge mass spectroscopy. The material was provided as 3 mm thick plates, annealed at 900 °C. The average grain size was 260 μm .

AES measurements were undertaken using a MAC2 cylindrical spectrometer from Riber. Each specimen analyzed was first fractured at approximately -120 °C using a tensile apparatus inside the UHV preparation chamber ($\sim 5 \times 10^{-10}$ mbar) of the spectrometer. One half of the broken specimen was then transferred to the analysis chamber ($\sim 10^{-9}$ mbar). About 30 GB facets were analyzed for each specimen. Sulfur was the only segregated element detected at grain boundaries. Sulfur GBS is quantified using the Seah equation [8]:

$$X = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{a}{\lambda \cos \beta}\right)} \frac{\frac{H_S}{S_S}}{\frac{H_S}{S_S} + \frac{H_{Ni}}{S_{Ni}}}, \quad (3)$$

where X is the sulfur GB concentration expressed as a fraction of a monolayer, λ is the sulfur Auger electron attenuation length, a is the thickness of the segregation layer ($\lambda \approx 2a$ in our case [13]), β is the average emission angle ($\beta = 45^\circ$ in our case), H_S and H_{Ni} are the sulfur and nickel peak heights measured on the derivative spectrum at 152 and 848 eV, respectively, and S_S and S_{Ni} are the sulfur and nickel sensitivity factors, respectively. Following the approach described in Ref. [14], S_S and S_{Ni} have been measured on our spectrometer using FeS_2 and FeNi 36% (Invar) standard materials, respectively, giving $S_S = 13.76$ and $S_{Ni} = 1.53$. The standard deviation of the sulfur concentration measured on different GB facets of the same specimen was about 35% of the mean value. There are several possible contributions to this significant variation. The first is that the sulfur equilibrium GB concentration depends on the grain boundary character and is consequently different from one grain boundary to another. The second possible contribution is the fact the sulfur is split randomly (not equally) on both sides of the fracture surface. Furthermore, it has been demonstrated in Ref. [15] that another very important contribution is the variation of the emission angle from one GB facet to another (at least in the spectrometer used in this study), which was not taken into account for each individual GB facet. Even with these experimental perturbations, the overall sulfur GBS in the specimen can be determined accurately by replicating the analysis on a large number of GB facets (here, about 30 for each specimen) and calculating the average value. Using this methodology, the statistical uncertainty (repeatability) on the overall sulfur GBS measured in one particular specimen using AES is reduced to less than 10%, which corresponds to a maximum inaccuracy of a few per cent of a monolayer.

WDS measurements were undertaken using an Inca Wave spectrometer from Oxford Instruments in a high beam current Merlin SEM from Carl Zeiss. Each specimen to be analyzed was fractured ex situ on a conventional tensile machine in a liquid nitrogen container. One half of the broken specimen was then transferred into the SEM chamber ($\sim 10^{-6}$ mbar) for WDS analysis. 15 GB facets on average were analyzed for each specimen using a beam voltage of 20 kV and beam currents ranging from 350 to 450 nA. The sulfur GBS was quantified using the following equation [10]:

$$X = 2K \frac{I}{I_{Std}} \cos \theta - X_v, \quad (4)$$

where X is the sulfur GB concentration expressed as a mass of sulfur per unit surface (ng cm^{-2}), K is a constant taking account of the element analyzed (sulfur), the chemical composition of the substrate (pure nickel), the X-ray line chosen for analysis (K_α), the beam voltage used (20 kV) and the composition of the standard material (FeS_2). The determination of K for this system ($256100 \text{ ng cm}^{-2}$) is detailed in Ref. [10]. I and I_{Std} ($\text{counts s}^{-1} \text{ nA}^{-1}$) are the intensities of the sulfur K_α line measured on the grain boundary facets of the specimen

and on the standard material (FeS_2), respectively. θ is the tilt angle of the GB facet analyzed (the angle between the facet normal and the primary beam). For each facet analyzed, the tilt angle θ is determined from the absorbed specimen current (measured using a pico-ammeter) following the methodology described in Ref. [10]. X_V is a correction term taking account of the sulfur signal coming from the bulk sample. With the analysis conditions used here, this term was estimated at 4.0 ng cm^{-2} using the approach described in Ref. [10].

The standard deviation of the sulfur concentration measured on different GB facets of the same specimen was about 30% of the mean value for similar reasons as described above for AES (sulfur on both sides of the fracture surface and the dependence of the equilibrium sulfur GB concentration on the grain boundary character). With about 15 GB facets analyzed, the statistical uncertainty (repeatability) on the overall sulfur GBS measured in one particular specimen using WDS is about 10%, again corresponding to a maximum inaccuracy of few per cent of a monolayer.

In this work, 22 specimens have been equilibrated at four different temperatures (550, 650, 750 and 900°C) and analyzed either by AES or WDS. The minimum amount of time needed to achieve equilibration at a given temperature was determined from Eq. (2). It varies from 30 min at 900°C to several months at 550°C . For each temperature, two to five different equilibrated specimens were analyzed using each technique.

Figure 1 shows the correlation between the GB sulfur concentrations measured using WDS and AES, which can be fitted by the following equation:

$$X_{\text{WDS}} = 67.6 X_{\text{AES}}, \quad (5)$$

where X_{AES} is expressed as a fraction of a sulfur monolayer and X_{WDS} is expressed as the mass of sulfur per unit grain boundary area in ng cm^{-2} . Using Eq. (5), it is concluded that a full sulfur monolayer in the grain boundary would correspond to 67.6 ng cm^{-2} of sulfur, i.e. 1.3×10^{15} sulfur atoms per cm^2 . This planar density is intermediate between the atomic density on a (100) and a (110) nickel plane (1.61×10^{15} and $1.14 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, respectively). The deviation of the experimental points in Figure 1 from a linear fit can be accounted for by slightly different sulfur bulk contents in the specimens used, resulting in different levels of equilibrium segregation at a given temperature. The heterogeneity of the sulfur bulk content is in fact about 50% in the material used in this study, as demonstrated in Ref. [11] using SIMS.

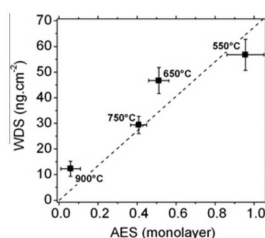


Figure 1. Correlation between the GB sulfur concentration measured using AES and WDS on specimens equilibrated at 550, 650, 750 and 900°C . Each point corresponds to the average value from two to five specimens analyzed using each technique.

The kinetics of sulfur GBS was investigated at 550 and 750°C , using specimens with different annealing times, and the results are shown in Figure 2. In the initial state (the material annealed at 900°C), the average sulfur GB concentration is 12 ng cm^{-2} . In the transitory regime, i.e. before equilibrium is reached, the GB sulfur concentration is proportional to the square root of time. The linear fit of the experimental data in this regime allows the determination of the sulfur bulk diffusion coefficient, according to Eq. (2). The values obtained ($D_{550^\circ\text{C}} = 2.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $D_{750^\circ\text{C}} = 1.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) are shown in an Arrhenius plot in Figure 3. They are in good agreement with the diffusion coefficients determined by Vladimirov et al. at higher temperature (800 – 1200°C) [7].

Figure 4 shows the temperature dependence of the equilibrium GB sulfur concentration determined using AES and WDS. The AES and WDS data were fitted using Eq. (1). The segregation entropy ΔS was first neglected. The fit procedure then gives values of segregation enthalpy $\Delta H = -93.9 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and GB sulfur concentration at saturation $X_{\text{MAX}} = 0.97 \pm 0.09$ monolayer $= 65.8 \pm 6.1 \text{ ng cm}^{-2}$. The fit procedure was also replicated using the usual expression of the segregation free energy ($\Delta G = \Delta H + T\Delta S$) [9,16]. However, the fit was not significantly improved and a huge error ($\pm 150\%$) in the GB segregation entropy ΔS was obtained. Consequently, considering the segregation entropy was not deemed of particular interest here. It should be noted that X_{MAX} , the sulfur GB concentration at saturation, measured here (65.8 ng cm^{-2}) is significantly higher than the surface sulfur concentration at saturation determined previously on polycrystalline nickel using WDS (41.5 ng cm^{-2} [10], 42.0 ng cm^{-2} [17]) and radio-tracer techniques (44.5 ng cm^{-2} [18]).

The NanoSIMS data (expressed in ng cm^{-2}) taken from Refs. [11,12] were also plotted in Figure 4 for direct comparison with the new AES and WDS data reported here. The methodology of GBS quantification using NanoSIMS is described in detail in Refs. [11,12], and leads to significantly lower values of GB concentration than AES and WDS. However, it should be remembered that the NanoSIMS data is obtained from a simple polished surface where any GBs can be analyzed. In contrast, the AES and WDS measurements are undertaken on a fracture surface, where it is very likely that the GBs analyzed are those with the lowest fracture strength, i.e. with the highest amount of segregated sulfur. They can be considered as “general” GBs [9,19]. On the contrary, the values obtained using

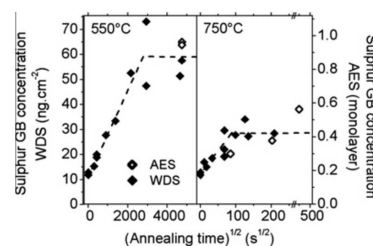


Figure 2. Kinetics of sulfur GBS in nickel at 550 and 750°C measured by WDS and AES.

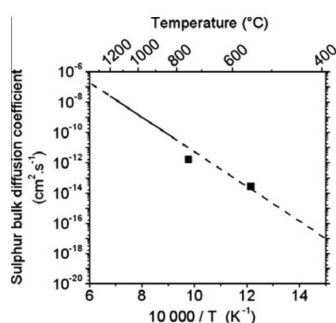


Figure 3. Arrhenius plot of the sulfur bulk diffusion coefficient in nickel. The two points are the values determined in this work at 550 and 750 °C. The solid line represents the data determined by Vladimirov et al. [7] and the dashed line is an extrapolation.

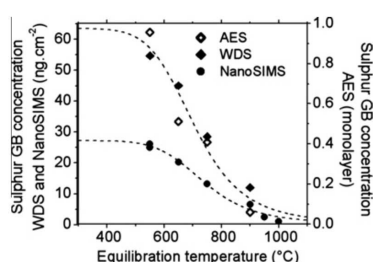


Figure 4. Temperature-dependence of sulfur GB segregation at equilibrium in nickel, measured using AES, WDS and NanoSIMS. The NanoSIMS data are from Refs. [11,12] and were obtained using the same material as in this work. The dotted lines were obtained using Eq. (1).

NanoSIMS are averaged over all types of grain boundaries, not only those with the highest GBS. Consequently, the GBs analyzed using NanoSIMS can be described as a spectrum of both general and special GBs. The discrepancy observed in Figure 4 between the results from AES/WDS and those from NanoSIMS (a factor of ~ 2) is quite similar to that obtained by Keast et al. [20]. In that study, the bismuth GBS determined in a copper specimen using AES was found to be significantly higher than the value measured on a thin cross-section of the same material using scanning transmission electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectroscopy.

Fitting Eq. (1) to the NanoSIMS data gives $\Delta H = -97.1 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $X_{Max} = 28.1 \pm 1.2 \text{ ng cm}^{-2} = 0.42 \pm 0.02 \text{ monolayer}$ (again, the segregation entropy was neglected here). The ΔH value is very similar to that obtained using AES/WDS, but the GB sulfur concentration at saturation X_{Max} is significantly lower. Since the type of GBs investigated by AES/WDS (general GBs) and NanoSIMS (general and special GBs) is not the same, this would suggest that in the Ni–S system X_{Max} is strongly affected by GB type, but not the free energy of segregation, ΔG .

The main conclusions of this paper can be summarized as follows:

- Sulfur GBS in nickel was investigated using AES and WDS. There is a linear correlation between the two techniques showing that a monolayer in the grain boundary contains 1.3×10^{15} sulfur atoms per cm^2 .
- The segregation enthalpy ΔH and the GB concentration at saturation X_{Max} were determined in the temperature range 550–900 °C to be $\Delta H = -93.9 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $X_{Max} = 0.97 \pm 0.09 \text{ monolayer} = 65.8 \pm 6.1 \text{ ng cm}^{-2}$.
- The segregation values measured using AES/WDS in this work are approximately double those obtained using NanoSIMS in previous studies on the same material. This result was attributed to different GB types. As the NanoSIMS analysis is undertaken on a polished surface, any GB can be analyzed. On the contrary, using AES or WDS, only fractured GBs (i.e. those with the highest amount of GBS) can be analysed.

Fanch Guillou is kindly acknowledged for cutting all the microtensile specimens used in this work.

- [1] M.T. Perrot-Simonetta, A. Kobylanski, J. Phys. IV (5) (1995) 323–334.
- [2] R. Le Gall, G. Dazelle, O. Danylova, S. Witzke, Mat. Sci. Forum 426–432 (2003) 1041–1046.
- [3] D. McLean, Grain Boundaries in Metals, Clarendon Press, Oxford, 1957.
- [4] A. Larère, M. Guttman, P. Dumoulin, C. Roques-Carnes, Acta Metall. 30 (1982) 685–693.
- [5] R.A. Mulford, Metall. Trans. A 14 (1983) 865–870.
- [6] N. Barbouth, J. Oudar, C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C 269 (1969) 1618–1621.
- [7] A.B. Vladimirov, V.N. Kaigorodov, S.M. Klotzman, I.S. Trakhtenberg, Fiz. Met. Metalloved. 39 (1975) 319–323.
- [8] M.P. Seah, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 1, Wiley, New York, 1990.
- [9] P. Lejcek, Grain Boundary Segregation in Metals, Springer Verlag, Berlin, 2010.
- [10] P. Nowakowski, F. Christien, M. Allart, Y. Borjon-Piron, R. Le Gall, Surf. Sci. 605 (2011) 848–858.
- [11] F. Christien, C. Downing, K.L. Moore, C.R.M. Grovenor, Surf. Interface Anal. 44 (2012) 377–387.
- [12] F. Christien, C. Downing, K.L. Moore, C.R.M. Grovenor, Surf. Interface Anal. 45 (2013) 305–308.
- [13] J.C. Riviere, Contemp. Phys 15 (1973) 513–539.
- [14] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, second ed., Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1976.
- [15] F. Christien, Y. Borjon-Piron, R. Le Gall, S. Saillet, Mater. Charact. 61 (2010) 73–84.
- [16] J.W. Gibbs, Transactions of the Connecticut Academy III, 108, 343 (1875–1878). in: The Scientific Papers of J. Willard Gibb. vol. 1, Thermodynamics, Longmans, Green & Co., London, 1906.
- [17] F. Christien, R. Le Gall, Surf. Sci. 602 (2008) 2463–2472.
- [18] M. Perdureau, J. Oudar, Surf. Sci. 20 (1970) 80–98.
- [19] P. Lejcek, S. Hofmann, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 20 (1995) 1–85.
- [20] V.J. Keast, A. La Fontaine, J. du Plessis, Acta Mater. 55 (2007) 5149–5155.

V. Conclusion

Les techniques présentées ici n'ont pas vocation à remplacer la spectroscopie Auger, qui reste incontournable pour l'étude des ségrégations interfaciales. Nous ne reviendrons pas sur les avantages et inconvénients comparés des techniques WDS et Auger, déjà discutés dans les articles présentés dans ce chapitre. S'agissant de la technique NanoSIMS, ses principaux avantages résident dans la préparation d'échantillon, particulièrement simple, et dans la possibilité d'analyser n'importe quel joint de grain, y compris en l'absence de fragilité intergranulaire.

Les articles présentés plus haut ont été très diversement accueillis par la communauté de la ségrégation interfaciale, comme le montrent les extraits de rapports consignés ci-dessous.

Measuring surface and grain boundary segregation using wavelength Dispersive X-ray spectroscopy. F. Christien, R. Le Gall, Surface Science **602** (2008) 2463-2472.

Reviewer #1

"Very good paper proposing a new and relatively simple method to measure quantitative interfacial segregation. Although the EPMA-WDS analysis is rather "bulk analysis technique" (relatively to the surface thickness), the Castaing approach seems to be promising to detect chemical changes on atomic scale, too."

Reviewer #2

"A useful comparison of WDS and AES with respect to studies of interfacial segregation needs much more depth and scrutiny than the often superficial remarks offered by the authors."

"The [WDS] results are not explained by an analytical dependence, but by somehow magic "Stratagem" software, which is believed to represent the absolute truth, and the reader more or less has to believe the way to obtain quantitative results. Compare with that the simplicity and beauty of the Seah equation. In AES, you immediately see what you get!"

"There is no real surface science without UHV."

Quantification of equilibrium grain boundary segregation by NanoSIMS analysis of bulk samples. F. Christien, C. Downing, K.L. Moore, C.R.M. Grovenor, Surface and Interface Analysis **44** (2012) 377-387.

Reviewer #1

"Clearly written and well organised paper reporting quantitative measurements of sulphur segregation in Ni-S system based on NanoSIMS measurements. Certainly suitable for publication in SIA."

Reviewer #2

"Before publication, the numerous caveats listed above need addressing and the conclusions then need to be significantly more circumspect. There would also need to be more evidence that the authors had read the extensive but

rather early literature in equilibrium grain boundary segregation. (...) This paper requires a major rewrite to be helpful to materials scientists."

Aspects cinétiques de la ségrégation hors d'équilibre. Importance des défauts ponctuels et des courts- circuits de diffusion

Nous avons présenté dans la partie bibliographique de ce mémoire les causes possibles de la ségrégation hors d'équilibre, au nombre desquels la présence de courts-circuits de diffusion et la sursaturation en défauts ponctuels. Nous présentons ici deux études portant sur la ségrégation hors d'équilibre. La première, présentée sous forme d'article, illustre l'effet accélérateur des joints de grains sur la ségrégation superficielle du phosphore dans un acier 17-4PH. La seconde concerne la ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel en cours de compression à chaud. Y sont discutées les influences respectives des dislocations et des lacunes de déformation plastique sur la cinétique de ségrégation.

I. Contribution de la diffusion intergranulaire à la cinétique de ségrégation superficielle du phosphore dans un acier martensitique

Les résultats expérimentaux présentés dans l'article ci-dessous sont anciens. Il s'agit de mesures Auger de cinétiques de ségrégation du phosphore à la surface d'un acier inoxydable martensitique (17-4PH), obtenues durant mon travail de thèse (1998-2001). J'ai repris ces résultats récemment (2010) pour en donner une interprétation et proposer un modèle physique.

Ce travail s'appuie sur le constat expérimental suivant : dans l'acier étudié, la ségrégation du phosphore est beaucoup plus rapide, toutes choses égales par ailleurs, en surface qu'aux joints de grains. Nous avons interprété ce résultat comme la conséquence d'une diffusion très accélérée du phosphore le long des anciens joints de grains austénitiques. Le modèle de diffusion détaillé dans l'article montre que les joints de grains agissent ici comme des drains quasi-parfaits. En d'autres termes, on peut considérer que, dans les premiers instants du recuit, tout atome de phosphore atteignant un joint de grain, se retrouve « immédiatement » en surface. Cette propriété de diffusion intergranulaire « ultra-rapide », observée ici dans un acier martensitique, rappelle celle des métaux hautement déformés mise en évidence récemment par Divinski et al. [97].



Ultra-fast grain boundary diffusion and its contribution to surface segregation on a martensitic steel. Experiments and modeling

F. Christien*, R. Le Gall

Laboratoire Génie des Matériaux et Procédés Associés (LGMPA), Université de Nantes, Polytech'Nantes, Rue Christian Pauc, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 March 2011

Accepted 1 June 2011

Available online 12 June 2011

Keywords:

Monolayer

AES

Interface diffusion

Accelerated diffusion

Diffusion short-circuits

Diffusion modeling

Martensite

Non-equilibrium

ABSTRACT

Phosphorus surface segregation was measured by Auger Electron Spectroscopy on a 17-4 PH martensitic stainless steel at 450, 550 and 600 °C. Surface segregation was shown to be much faster than expected which was attributed to a high contribution of phosphorus diffusion along the former austenitic grain boundaries. A model of surface segregation was developed following the Darken–du Plessis approach and taking account of both bulk and grain boundary solute diffusion. The phosphorus grain boundary diffusion coefficient in 17-4 PH was estimated: $D_{GB} = 6.2 \cdot 10^4 \exp(-157 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. It is found to be more than three orders of magnitude higher in 17-4 PH steel than in α -iron.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Phosphorus grain boundary segregation contributes to the degradation of mechanical properties of steels [1–3]. Therefore diffusion and segregation data concerning phosphorus in steels are of great importance. The paper presented here focuses on a 17-4 PH martensitic stainless steel. Grain boundary segregation and bulk diffusion of phosphorus in that steel have already been documented by the same authors in ref. [4]. In that previous paper, the kinetics of phosphorus grain boundary segregation were measured at 430, 460, 500 and 600 °C and the phosphorus bulk diffusion coefficient was determined from the experimental data:

$$D_B = 0.183 \exp\left(-\frac{229 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (1)$$

It was found to be similar to the bulk diffusion coefficient of phosphorus in iron [5]. That “bulk” coefficient describes the diffusion in the martensitic structure. It includes lattice diffusion inside the martensite laths (i.e. real “bulk” diffusion), and possibly diffusion along the martensite lath interfaces and/or diffusion along dislocations.

The new paper presented here aims at estimating the contribution of grain boundary diffusion to the mobility of phosphorus and possibly determining the phosphorus grain boundary diffusion coefficient in steel 17-4 PH. To our knowledge, no grain boundary diffusion data are available in the literature for martensitic steels.

The leading idea of this paper is to measure by Auger Electron Spectroscopy (AES) the kinetics of phosphorus surface segregation (which depends on both *bulk* and *grain boundary* diffusion) and to compare it with the kinetics of *grain boundary* segregation (which depends on *bulk* diffusion only) already documented in [4]. The data will be interpreted thanks to a simple model of grain boundary diffusion developed in this work.

2. Material

The composition of 17-4 PH steel is given in Table 1. The phosphorus bulk content is 286 at.ppm and phosphorus is assumed to be in solid solution.

The transformation temperatures of 17-4 PH steel were determined by dilatometry. The steel transform to austenite between 630 °C and 770 °C upon heating and to martensite upon cooling between 130 °C and 50 °C. It should be mentioned that the microstructure is martensitic whatever the cooling rate is. The austenitic grain size was measured on optical micrographs after electro-etching in concentrated HNO_3 at 40 V. It was found to depend slightly on the annealing temperature. In the as-received state, the steel has been annealed at 1040 °C and the grain size is 17.5 μm . As

* Corresponding author. Tel.: +33 2 40 68 31 72; fax: +33 2 40 68 31 99.
E-mail address: frederic.christien@univ-nantes.fr (F. Christien).

Table 1
Chemical composition of 17-4 PH steel.

	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Co	Nb	S	P
wt.%	Bal.	0.031	0.31	0.81	4.84	15.6	0.03	3.12	0.03	0.21	0.02	0.0160
at.%	Bal.	0.143	0.61	0.82	4.54	16.6	0.02	2.72	0.03	0.13	0.03	0.0286

detailed in the next section, the material was annealed at 950 °C before Auger analysis which leads to an austenitic grain size of 16.0 μm. The microstructure inside the former austenitic grains is made of martensite laths organized in “packets” of various size (Fig. 1). That type of microstructure has been described in detail using Electron BackScattering Diffraction observations [6].

3. Experimental results

The kinetics of surface segregation was measured by AES. The AES system consists of a Riber ISA ASC 2000 cylindrical mirror analyzer with a coaxial gun. The sample (4×1×0.2 mm) is spot welded to a thin sheet of resistively heated tantalum inside the AES ultra-high vacuum chamber, so as to allow in-situ annealing. The temperature is measured with a thin (50 μm) type K thermocouple spot welded to the sample. The vacuum in the analysis chamber is 5×10^{−8} Pa. The analyses were carried out with a 3 kV and 100 nA primary beam. The phosphorus surface concentration was quantified from the following equation [7]:

$$X_S = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\delta}{\lambda \cos \theta_0}\right)} \frac{H_P / S_P}{H_{Fe} / S_{Fe} + H_{Cr} / S_{Cr} + H_{Ni} / S_{Ni}} \quad (2)$$

where λ is the attenuation length of the phosphorus Auger electrons ($\lambda \approx 0.5$ nm [8]), θ is the emission angle from the surface normal ($\theta = 45^\circ$ in our case), δ is the thickness of the segregated layer ($\delta \approx 0.25$ nm), H_P , H_{Fe} , H_{Cr} and H_{Ni} are the Auger peak heights measured in the derivative mode for phosphorus (120 eV), iron (703 eV), chromium (529 eV) and nickel (848 eV) respectively, S_P , S_{Fe} , S_{Cr} and S_{Ni} are the corresponding Auger sensitivity factors [9]. The other minor alloying elements were not taken into account.

The kinetics of phosphorus surface segregation was measured at 450, 550 and 600 °C. The same sample was used for all the analyses. The entire in-situ heat treatment is shown in Fig. 2. Before each analysis, the sample was re-annealed 1 h at 950 °C to homogenize the phosphorus content in the sample. As already pointed out, the austenitic grain size after annealing at 950 °C is 16.0 μm.

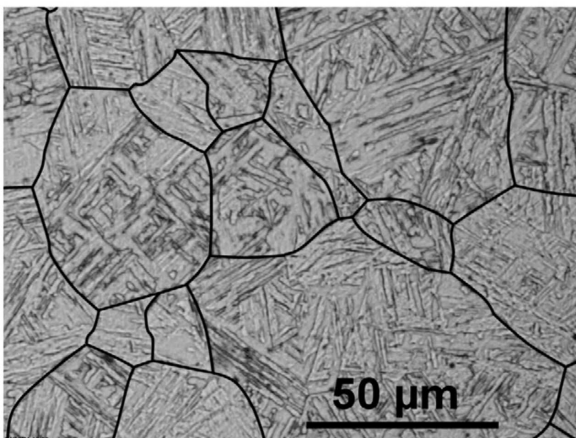


Fig. 1. Optical micrograph of 17-4 PH steel (after etching in a picric reagent) showing the former austenitic grain boundaries and the martensite laths inside the austenitic grains.

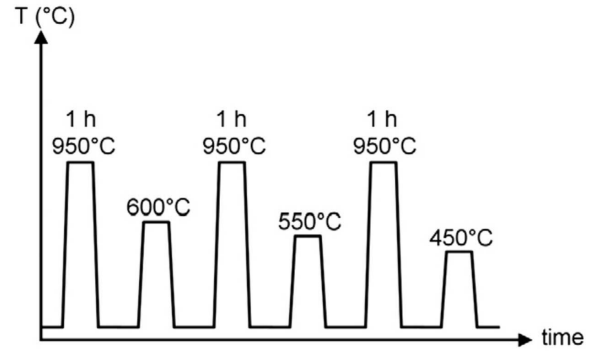


Fig. 2. Heat treatment of the sample in the Auger chamber.

It should be emphasized here that quite unexpectedly no other element but phosphorus was found to segregate to the surface of the 17-4PH steel. Particularly, no carbon peak was detected on any of our Auger spectra. Concerning silicon, a very small peak is detected on every spectrum. But Si quantification shows that that peak corresponds to the Si bulk concentration in the materials (0.61 at.%) and not to a Si surface segregation.

Fig. 3 shows the kinetics of phosphorus surface segregation measured at 450, 550 and 600 °C by AES. As mentioned in the Introduction, phosphorus grain boundary segregation has already been studied in the same materials in ref. [4]. The kinetics of phosphorus grain boundary segregation were calculated from the data available in [4] and plotted in Fig. 3 for direct comparison with the surface segregation kinetics measured in this work. It can be observed that phosphorus segregates in 17-4 PH steel much faster to the surface than to the grain boundaries. From the initial slope of the surface segregation kinetics, an “apparent” diffusion coefficient D_A can be determined using the McLean equation [10]:

$$X_S = \frac{2X_B \sqrt{D_A t}}{\delta \sqrt{\pi}} \quad (3)$$

where X_B is the phosphorus bulk content ($X_B = 286$ at.ppm), δ is the thickness of the segregated layer ($\delta = 0.25$ nm) and D_A is an “apparent” phosphorus diffusion coefficient including bulk and possibly grain boundary diffusion. Table 2 and Fig. 4 show a comparison of D_A and D_B (Eq. (1)) at 450, 550 and 600 °C.

It can be observed from Table 2 and Fig. 4 that there are almost 3 orders of magnitude between D_A and D_B . It can be concluded from that observation that there is very high contribution of phosphorus grain boundary diffusion in the surface segregation kinetics.

Table 3 shows the phosphorus bulk diffusion distance $\sqrt{D_B t}$ at 450, 550 and 600 °C for $t = 10,000$ s, (which corresponds to the typical duration of an Auger experiment).

In any case, $\sqrt{D_B t}$ fulfills Harrison's inequality (Eq. (4)), indicating that the diffusion regime is of “B” type in Harrison's classification [11].

$$\varepsilon < 2\sqrt{D_B t} < d \quad (4)$$

where ε is the grain boundary thickness ($\varepsilon = 0.5$ nm) and d is the grain size ($d = 16$ μm).

This confirms that there is a significant contribution of both bulk and grain boundary diffusion in the surface segregation process. The following section of the paper is devoted to the modeling of surface segregation considering both bulk and grain boundary diffusion. It should be clarified here that the term “grain boundary” used throughout this paper refers to the former austenitic grain boundaries (see Fig. 1) and not to the lath interfaces of the martensitic structure.

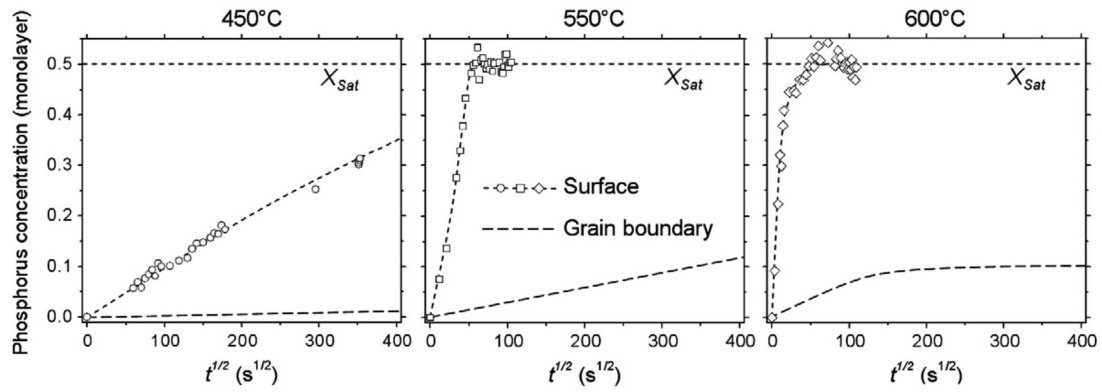


Fig. 3. Kinetics of phosphorus surface and grain boundary segregation in 17-4 PH steel. The kinetics of grain boundary segregation were calculated from [4]. X_{Sat} is the phosphorus surface concentration at saturation.

4. Model

4.1. The Darken–du Plessis approach

A simple model was built to describe the kinetics of phosphorus surface segregation including both bulk and grain boundary diffusion. The proposed model is based on the Darken–du Plessis approach for interface segregation, which is described in detail in several refs. [12,13]. That model can be implemented using the finite difference or the finite element approach and has been very successfully tested in various complicated situations of surface segregation [14–18]. We will briefly remind here the main equations of that model when these are applied to the classical case of surface segregation by bulk diffusion, which can be solved by a finite difference one-dimensional approach (Fig. 5). It should be mentioned that in the following the surface and

grain boundary segregation free energies ΔG_S and ΔG_{GB} will be considered positive for the sake of simplicity.

The time-dependence of the bulk solute content at a distance x from the surface is given by the classical 2nd Fick's equation:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (5)$$

where X is the solute bulk atomic fraction and D_B is the solute bulk diffusion coefficient. The diffusion through the interface between the bulk and the surface can be described by the Darken–du Plessis equation and the time-dependence of the solute content in the surface layer is given by:

$$\frac{\partial X_S}{\partial t} = \frac{D_B X_1}{RT \delta^2} \Delta \mu \quad (6)$$

where X_S is the solute surface concentration (atomic fraction), T is the temperature (K), R is the gas constant ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), δ is the surface thickness, X_1 is the bulk solute atomic fraction in the vicinity of the surface (cell “1” in Fig. 5) and $\Delta \mu$ is the solute chemical potential gradient between the surface and cell “1”:

$$\Delta \mu = \Delta G_S - RT \ln \frac{\theta(1-X_1)}{X_1(1-\theta)}, \text{ with } \theta = X_S / X_{Sat} \quad (7)$$

where ΔG_S is the solute surface segregation free energy (here $\Delta G_S > 0$), X_{Sat} is the surface solute concentration at saturation.

We will now adapt the Darken–du Plessis model to the case of surface segregation by grain boundary diffusion. In that case, 4 solute flows must be considered as shown on Fig. 6: J_B the flow from the bulk to the grain boundary, J_{GB} the flow from the grain boundary to the surface, J_{B-S} the flow from the bulk to the surface and J_S the flow inside the surface layer. Considering those 4 solute flows, the diffusion problem should be solved by a 2D approach. But, as will be detailed in the following, it can reduce to a 1D problem.

Let us consider first the J_S flow. As surface diffusion is usually several orders of magnitude higher than bulk or grain boundary diffusion at a given temperature, surface concentration can be

Table 2

Phosphorus “apparent” diffusion coefficient D_A (worked out from the experimental data of Fig. 3) and phosphorus bulk diffusion coefficient D_B (Eq. (1)).

T (°C)	D_A ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	D_B ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	D_A/D_B
450	$3.0 \cdot 10^{-15}$	$5.2 \cdot 10^{-18}$	580
550	$4.6 \cdot 10^{-13}$	$5.3 \cdot 10^{-16}$	860
600	$4.4 \cdot 10^{-12}$	$3.6 \cdot 10^{-15}$	1200

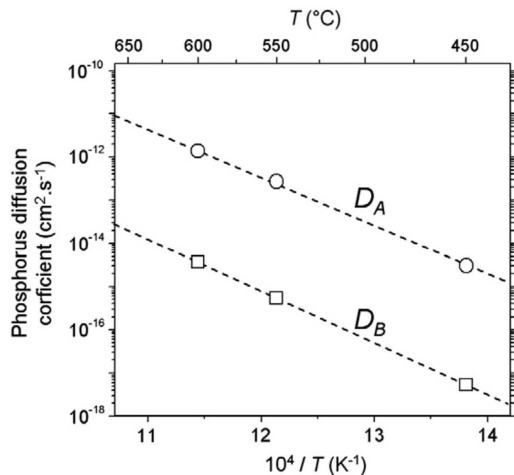


Fig. 4. Arrhenius plot of D_A and D_B . D_A is an “apparent” phosphorus diffusion coefficient worked out from the experimental surface segregation kinetics (Fig. 3) and D_B is the phosphorus bulk diffusion coefficient in 17-4 PH (see Eq. (1) and ref. [4]).

Table 3

Phosphorus bulk diffusion distance in 17-4 PH steel for $t = 10,000 \text{ s}$.

T (°C)	D_B ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$\sqrt{D_B t}$ (nm)
450	$5.2 \cdot 10^{-18}$	2.3
550	$5.3 \cdot 10^{-16}$	23.0
600	$3.6 \cdot 10^{-15}$	60.0

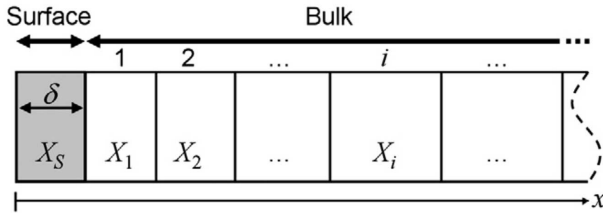


Fig. 5. Finite difference approach of the Darken–du Plessis model for surface segregation by solute bulk diffusion.

considered homogeneous in the y direction and it is not needed to take the J_S flow into account in the model.

Let us consider now the J_{B-S} flow. If phosphorus surface segregation proceeded by bulk diffusion, the time-dependence of X_S would be:

$$X_S = \frac{2X_B\sqrt{D_B t}}{\delta\sqrt{\pi}} \quad (8)$$

Eq. (8) gives a segregation rate $\partial X_S / \partial \sqrt{t} = 2X_B\sqrt{D_B} / \delta\sqrt{\pi}$ about 25 to 30 times smaller than the one observed on the experimental kinetics of Fig. 3. In other words, the contribution to the surface segregation kinetics of direct diffusion from the bulk to the surface is very small with respect to the contribution of grain boundary diffusion. The J_{B-S} solute flow can then be simply disregarded.

J_B is the solute flow from the bulk to the grain boundary. As long as the solute grain boundary concentration is far from equilibrium, we have according to the McLean equation:

$$X_{GB} = \frac{4X_B\sqrt{D_B t}}{\varepsilon\sqrt{\pi}} \quad (9)$$

where ε is the grain boundary thickness. The increment of grain boundary concentration due to the J_B lateral solute flow coming from the bulk is then:

$$\frac{\partial X_{GB}}{\partial t} = \frac{2X_B\sqrt{D_B}}{\varepsilon\sqrt{\pi t}} \quad (10)$$

As long as the solute grain boundary concentration is far from equilibrium, the diffusion equation along the grain boundary can then be written as a modified 2nd Fick equation taking account of the J_B lateral solute flow coming from the bulk:

$$\frac{\partial X_{GB}}{\partial t} = D_{GB} \frac{\partial^2 X_{GB}}{\partial x^2} + \frac{2X_B\sqrt{D_B}}{\varepsilon\sqrt{\pi t}} \quad (11)$$

where D_{GB} is the solute grain boundary diffusion coefficient.

The diffusion through the interface between the grain boundary and the surface can be described by the Darken–du Plessis equation and the time-dependence of the solute content in the surface layer is given by:

$$\frac{\partial X_S}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_{GB} X_{GB}^1}{d RT \delta^2} \Delta\mu \quad (12)$$

where d is the distance between 2 grain boundaries emerging on the surface, X_{GB}^1 is the grain boundary concentration in the vicinity of the surface (cell “1” in Fig. 6) and $\Delta\mu$ is the solute chemical potential gradient between the surface and cell “1”.

The term ε/d in Eq. (12) takes into account that the solute coming out from the grain boundary of thickness ε is “immediately” redistributed on a distance d along the surface layer by surface diffusion. d can be considered equal to the grain size ($d = 16.0 \mu\text{m}$).

The solute chemical potential gradient between the surface and the grain boundary $\Delta\mu$ is:

$$\Delta\mu = \Delta G_S - \Delta G_{GB} - RT \ln \frac{\theta(1-X_{GB}^1)}{X_{GB}^1(1-\theta)}, \quad \text{with } \theta = X_S / X_{Sat} \quad (13)$$

where ΔG_S is the solute surface segregation free energy ($\Delta G_S > 0$), ΔG_{GB} is the solute grain boundary segregation free energy ($0 < \Delta G_{GB} < \Delta G_S$).

$\Delta G_S - \Delta G_{GB}$ is the “grain boundary to surface” phosphorus segregation free energy. ΔG_{GB} was determined for 17-4 PH steel in [4] (43.1 kJ mol^{-1} at 600°C). From ref. [19], ΔG_S is about 120 kJ mol^{-1} in the range of 450°C to 600°C for phosphorus segregation on an iron surface. $\Delta G_S - \Delta G_{GB}$ was then estimated to 77 kJ mol^{-1} . It should be emphasized that this value is only an estimation as no accurate values of ΔG_S and ΔG_{GB} are available in the

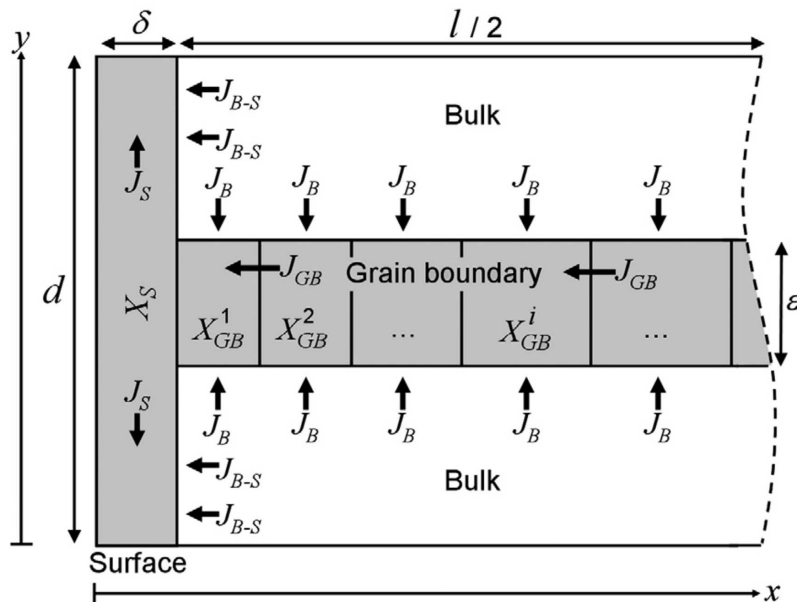


Fig. 6. Finite difference approach of the Darken–du Plessis model for surface segregation by solute grain boundary diffusion.

Table 4
Inputs of the model.

	Symbol	Value	Comment
Bulk phosphorus content	X_B	286 at. ppm	
Surface thickness	δ	0.25 nm	
Grain boundary thickness	ε	0.5 nm	
Grain size	d	16 μm	
Sample thickness	l	0.48 mm	See text
"Grain boundary to surface" segregation free energy	$\Delta G_S - \Delta G_{GB}$	77 kJ mol ⁻¹	[4,19]
Phosphorus surface concentration at saturation	X_{Sat}	0.5	[19]
Phosphorus bulk diffusion coefficient	D_B	$D_B = 0.183 \exp\left(-\frac{229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[4]
Phosphorus grain boundary diffusion coefficient	D_{GB}	Adjusted input	
Temperature	T	400, 550 and 600 °C	

literature for 17-4 PH steel over the temperature range investigated here (450–600 °C). Moreover it was assumed that $\Delta G_S - \Delta G_{GB}$ is not temperature dependent over this temperature range (while it probably is). Nevertheless, it has been checked that the $\Delta G_S - \Delta G_{GB}$ term has anyway almost no effect on the modeled segregation kinetics as soon as $\Delta G_S - \Delta G_{GB} > 50 \text{ kJ mol}^{-1}$. In other words, any value higher than 50 kJ mol^{-1} could be chosen for $\Delta G_S - \Delta G_{GB}$ whatever the temperature is, without any significant effect on the modeled segregation kinetics.

In the model, a symmetry boundary is considered at $x = l/2$ (Fig. 6), l being the sample thickness. l was not taken equal to the real thickness of the sample used in the Auger experiment (0.2 mm). The reason for that is explained in the following. Let us define the ratio r :

$$r = \frac{A_{GB}}{A_{Ext}} \quad (14)$$

where A_{GB} is the grain boundary area inside the Auger sample and A_{Ext} is its external surface area.

The l distance of the model was chosen so that the ratio r corresponds to reality. From Fig. 6, we have:

$$r = \frac{l}{2d} \quad (15)$$

Assuming cubic grains of size d , r can be estimated in the Auger sample of dimensions l_1 , l_2 and l_3 :

$$r = \frac{3 l_1 l_2 l_3}{2d l_1 l_2 + l_1 l_3 + l_2 l_3} \quad (16)$$

From Eqs. (15) and (16):

$$l = \frac{3 l_1 l_2 l_3}{l_1 l_2 + l_1 l_3 + l_2 l_3} \quad (17)$$

With the dimensions of the Auger sample ($l_1 = 0.2 \text{ mm}$, $l_2 = 1.0 \text{ mm}$ and $l_3 = 4 \text{ mm}$), we found $l = 0.48 \text{ mm}$, which is 2.5 times larger than the real sample thickness (0.2 mm). It is needed to consider in the model a sample thickness which is larger than the real one so that the r ratio defined in Eq. (14) is correct.

Eqs. (11) and (12) were integrated numerically using the "ode15s" solver of the Matlab software. That gives the time-dependence of the solute concentration profile along the grain boundary over the sample thickness, as well as the time-dependence of the solute surface concentration. At $t = 0$, the solute concentration is assumed to be the same everywhere (surface, grain boundaries and bulk) and equal to the nominal phosphorus content (286 at. ppm). Table 4 summarizes the inputs of the model.

A comment is due here about the phosphorus "bulk" diffusion coefficient used in the model. This coefficient is taken from a previous study [4]. It was deduced from grain boundary segregation measure-

ments carried out on the same 17-4 PH steel as the one used in this study. It should be emphasized here that this "bulk" diffusion coefficient includes possible accelerating effect due to diffusion along dislocations or martensite lath boundaries. This is the reason why diffusion along dislocations and/or martensite lath boundaries doesn't have to be taken into account in the model since those effects are already included in the "bulk" diffusion coefficient we have used. It can also be mentioned that in any case, possible accelerated diffusion along dislocations and/or martensite lath boundary is not very likely in that steel since the phosphorus bulk diffusion coefficient is very similar in 17-4 PH steel and in α -iron, as shown in [4].

Fig. 7 shows the time-dependence of the solute surface concentration X_S calculated using the model for different values of D_{GB} at 450 °C. As-expected, the higher the grain boundary diffusion coefficient is, the faster the solute segregates to the surface. Nonetheless, it can be observed that there is a limit segregation rate (dotted line in Fig. 7). Once that limit is reached, the segregation rate remains the same whatever D_{GB} is. That situation corresponds to the case where grain boundary diffusion can be considered infinite. In that case, it can be assumed that as long as the surface is not saturated, almost every solute atom reaching the grain boundary is "immediately" transported to the surface by grain boundary diffusion. In that "limit" regime, grain boundaries behave as "perfect drains" towards the surface. The time-dependence of X_S can be easily worked out from the McLean equation for grain boundary segregation (Eq. (9)):

$$X_S = r \frac{4X_B \sqrt{D_B t}}{\delta \sqrt{\pi}} \quad (18)$$

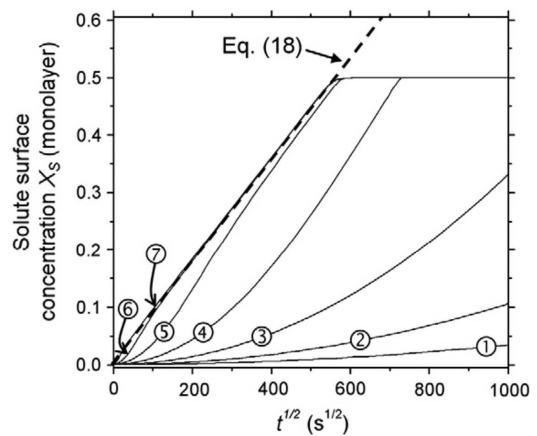


Fig. 7. Influence of the grain boundary diffusion coefficient D_{GB} on the kinetics of solute surface segregation at 450 °C. Calculated using the Darken–du Plessis model with ①: $D_{GB} = 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ②: $D_{GB} = 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ③: $D_{GB} = 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ④: $D_{GB} = 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ⑤: $D_{GB} = 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ⑥: $D_{GB} = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ⑦: $D_{GB} \geq 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The other inputs are those shown in Table 4.

where r is defined by Eqs. (14) and (16). From Eq. (16), we have $r = 15.0$.

Once the “limit” regime is reached, the kinetics of surface segregation is entirely limited by the flow of solute from the bulk to the grain boundaries and the grain boundary diffusion has no effect however fast it is, which is in agreement with Eq. (18). Eq. (18) was plotted on Fig. 7. It is clearly evidenced that the segregation rate calculated from the model can't be higher than the one given by Eq. (18), however high is the grain boundary diffusion coefficient. It can be observed as well that a grain boundary diffusion coefficient of more than $\sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ is needed at 450 °C to reach the “limit” regime given by Eq. (18).

4.2. Modeling vs experiments

Let us come back now to the Auger experimental kinetics of phosphorus surface segregation. The experimental data were first fitted with Eq. (18) (Fig. 8). A good agreement is evidenced, which means that the experimental data are actually in the “limit” regime (or at least very close to it). In other words, this means that phosphorus grain boundary diffusion is so fast that grain boundaries behave as “perfect drains” towards the surface. This result is rather unfortunate because as already explained, the kinetics of surface segregation doesn't depend on D_{GB} in the “limit” regime. The consequence is that the model described above does not allow any accurate determination of D_{GB} in the “limit” regime.

Nonetheless, a lower margin of D_{GB} can be estimated. It corresponds to the minimum value of D_{GB} that needs to be considered in the model so as to reach the “limit” regime and to fit the experimental data. That lower margin of D_{GB} will be noted D_{GB}^{\leq} in the following.

D_{GB}^{\leq} was determined at each temperature (Fig. 9). D_{GB}^{\leq} is shown in Table 5 and Fig. 10 as a function of temperature (Arrhenius plot) together with the phosphorus grain boundary diffusion coefficient in α -iron [5,20]. D_{GB}^{\leq} can be expressed as:

$$D_{GB}^{\leq} = 6.210^4 \exp\left(-\frac{157 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (19)$$

The important result is that the phosphorus grain boundary diffusion coefficient in 17-4 PH steel is more than 3 orders of magnitude higher than the one in α -iron. This result is characteristic of “ultra-fast” grain boundary diffusion. As recently proposed for highly deformed metals [21], a possible assumption to explain the ultra-

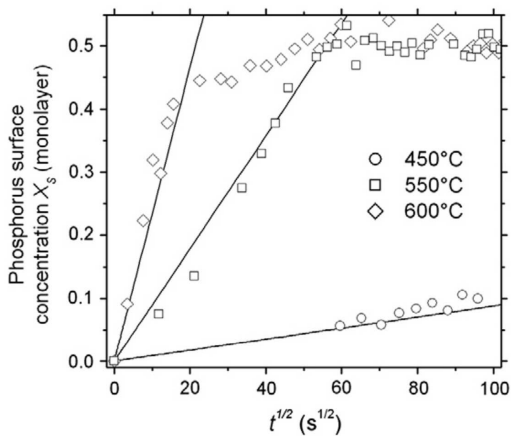


Fig. 8. Experimental kinetics of phosphorus surface segregation on 17-4PH steel fitted with Eq. (18).

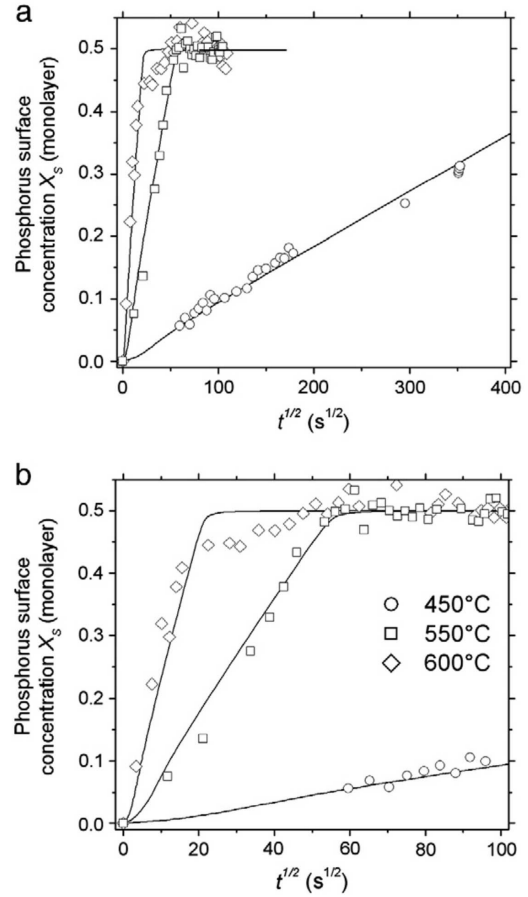


Fig. 9. Experimental kinetics of phosphorus surface segregation on 17-4PH steel fitted with the Darken–du Plessis model using the D_{GB}^{\leq} values shown in Table 5. (a): general view. (b): short time view.

fast grain boundary diffusion observed here could be attributed to a “highly defective”, “non-equilibrium” [21] state of the grain boundary, which could be due to the martensitic transformation in 17-4 PH steel.

4.3. Comment about the grain boundary solute concentration time-dependence

Fig. 11 shows the phosphorus concentration profiles along the grain boundary calculated over the sample half-thickness at different times at 450 °C. Let us remember that the grain boundary phosphorus content at $t = 0$ is assumed to be the same as the phosphorus nominal content in the steel (286 at. ppm). Fig. 12 presents the calculated time-dependence of the mean phosphorus grain boundary concentration (Fig. 12 (a)), together with the surface segregation kinetics at

Table 5

Phosphorus grain boundary diffusion coefficient in 17-4 PH steel and in α -iron [5,20]. The coefficient indicated for 17-4 PH steel is a lower margin (D_{GB}^{\leq}) worked out from the fit of the experimental Auger data (Fig. 9).

T (°C)	17-4 PH $D_{GB}^{\leq} (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	α -iron $D_{GB} (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$
450	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$7.6 \cdot 10^{-11}$
550	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-9}$
600	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-9}$

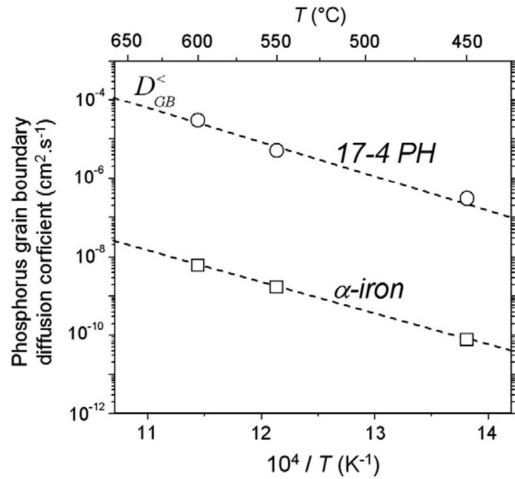


Fig. 10. Arrhenius plot of the phosphorus grain boundary diffusion coefficient in 17-4 PH steel (lower margin D_{GB}) and in α-iron [5,20].

450 °C (Fig. 12 (b)). The time-dependence of the grain boundary solute concentration can be described as follows:

- o For very short times ($\sqrt{t} < \sim 20$ s^{1/2}), grain boundary solute concentration slightly increases because of solute segregation from the bulk. The effect of grain boundary diffusion towards the surface has small effect on the grain boundary concentration (except very close to the surface). This is because for very short times, the solute grain boundary diffusion distance $\sqrt{D_{GB}t}$ is much smaller than the sample thickness (profiles ①, ② and ③ in Fig. 11).
- o For intermediate times ($\sim 20 < \sqrt{t} < \sim 500$ s^{1/2}), surface concentration increases as \sqrt{t} and grain boundary concentration is kept very low (Fig. 12) because of grain boundary diffusion towards the surface. In other words, most of the solute atoms coming from the bulk into the grain boundary are “immediately” transported from the boundary to the surface. A kind of stationary state is established in the grain boundary between diffusion from the bulk to the grain boundary on one hand and diffusion from the grain boundary to the surface on the other hand (profiles ④, ⑤ and ⑥ in Fig. 11).
- o For long times ($\sqrt{t} > \sim 500$ s^{1/2}), the surface is saturated (Fig. 12). Grain boundary diffusion towards the surface stops. The solute

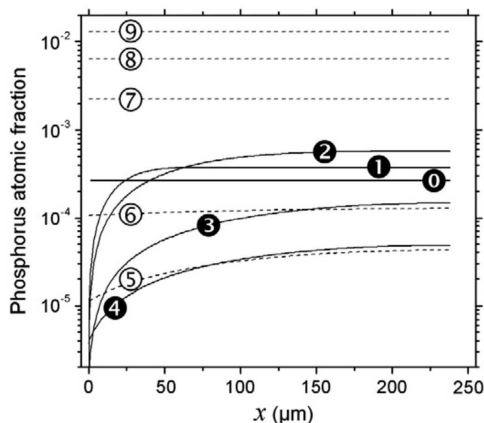


Fig. 11. Calculated time-dependence of the phosphorus concentration profile along the grain boundary at 450 °C. The surface is located in $x=0$. ①: $\sqrt{t}=0$, ②: $\sqrt{t}=3$ s^{1/2}, ③: $\sqrt{t}=10$ s^{1/2}, ④: $\sqrt{t}=100$ s^{1/2}, ⑤: $\sqrt{t}=300$ s^{1/2}, ⑥: $\sqrt{t}=450$ s^{1/2}, ⑦: $\sqrt{t}=550$ s^{1/2}, ⑧: $\sqrt{t}=650$ s^{1/2}, ⑨: $\sqrt{t}=800$ s^{1/2}, ⑩: $\sqrt{t}=1000$ s^{1/2}.

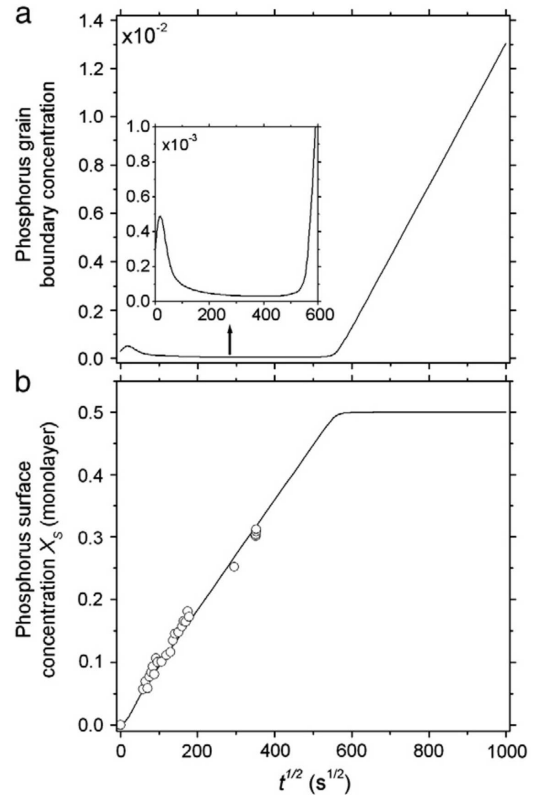


Fig. 12. Calculated time-dependence of the grain boundary (a) and surface (b) phosphorus concentration at 450 °C. The inset in Fig. 12(a) is a zoomed-in view of the grain boundary segregation time-dependence for $t^{1/2} < 600$.

concentration along the boundary homogenizes and increases “normally” as \sqrt{t} in agreement with the McLean equation (Eq. (9)) (profiles ⑦, ⑧, ⑨, ⑩ and ⑪ in Fig. 11).

It should be emphasized as well that at any temperature (400, 550 or 650 °C) the phosphorus grain boundary concentration at the end of the Auger experiments is far from equilibrium. For example, at 450 °C, the end of the Auger experiment is at $\sqrt{t} = 350$ s^{1/2}. From Fig. 12, it can be observed that the phosphorus grain boundary concentration is very far from equilibrium at $\sqrt{t} = 350$ s^{1/2}. The same thing could be checked at 550 and 600 °C, even if surface saturation was reached at those temperatures. The fact that grain boundary concentration is far from equilibrium at the end of the Auger experiment means that Eq. (10) used in the model is valid (Eq. (10) was actually worked out assuming that the grain boundary solute concentration is far from equilibrium). For longer annealing times than the ones used here, when grain boundary concentration would be approaching its equilibrium value, J_B (solute flow from bulk to grain boundary) would drop to zero and Eq. (10) would of course not be valid any longer.

To solve the diffusion problem until grain boundary equilibrium is reached, a complete 2D numerical approach would be required. That was not necessary here because we are interested in short annealing times only, where the diffusion from the bulk to the grain boundary can be treated simply using Eq. (10).

It is also worth mentioning that the “equilibrium” phosphorus surface concentration reached at 550 and 600 °C ($X_s = 0.5$) is only a pseudo-equilibrium between surface and grain boundaries, the latter being still far from equilibrium with the bulk at the end of the Auger experiments.

5. Conclusion

Very fast phosphorus segregation was observed on the surface of a martensitic stainless steel (17–4 PH) at 450, 550 and 600 °C by Auger Electron Spectroscopy. The apparent phosphorus diffusion coefficient worked out from the experimental segregation kinetics is 500 to 1000 times as high as the phosphorus bulk diffusion coefficient, which indicates a substantial contribution of phosphorus diffusion along the former austenitic grain boundaries.

A simple model of surface segregation was developed taking account of solute diffusion from the bulk to the grain boundaries and from the grain boundaries to the surface. It was shown that grain boundary diffusion is so fast that every bulk phosphorus atom reaching the grain boundary is “immediately” transported to the surface, until surface saturation is reached. In that regime, the surface segregation kinetics is limited only by the solute diffusion from the bulk to the grain boundary, and not by the solute diffusion along the boundary.

Consequently, the segregation kinetics is to a large extent independent of the grain boundary diffusion coefficient D_{GB} . It means that the model cannot be used for an accurate determination of D_{GB} . Nevertheless, the model allows the determination of \tilde{D}_{GB} the lower margin of D_{GB} , i.e. the minimum D_{GB} value needed to reach the bulk-limited diffusion regime.

\tilde{D}_{GB} was found to be several orders of magnitude higher than the phosphorus grain boundary diffusion coefficient in α -iron, which is characteristic of “ultra-fast” diffusion. As in highly deformed metals, that ultra-fast diffusion could be attributed to a “highly defective”,

“non-equilibrium” state of the former austenitic grain boundaries due to the martensitic transformation.

References

- [1] C. Naudin, J.M. Frund, A. Pineau, *Scr. Mater.* 40 (1999) 1013.
- [2] R.A. Mulford, C.J. McMahon, D.P. Pope, H.C. Feng, *Metall. Mater. Trans. A* 7 (1976) 1183.
- [3] F. Christien, R. Le Gall, G. Saindrenan, *Metall. Mater. Trans. A* 34 (2003) 2483.
- [4] F. Christien, R. Le Gall, G. Saindrenan, *Scr. Mater.* 48 (2003) 11.
- [5] T. Matsuyama, H. Hosokawa, H. Suto, *Jpn I. Met.* 24 (1983) 589.
- [6] A. Gourgues, H. Flower, T. Lindley, *Mater. Sci. Technol.* 16 (2000) 26.
- [7] M.P. Seah, in: D. Briggs, M.P. Seah (Eds.), *Practical Surface Analysis, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, vol. 1, Wiley, New York, 1990, p. 201.
- [8] M. Seah, W. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1 (1979) 2.
- [9] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, *Handbook of Auger electron spectroscopy*, second ed., Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1976.
- [10] D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Clarendon, Press, Oxford, 1957.
- [11] L.G. Harrison, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1191.
- [12] J. du Plessis, G. van Wyk, *J. Phys. Chem. Solids* 50 (1989) 237.
- [13] F. Fournier Dit Chabert, F. Tancrét, F. Christien, R. Gall, J. Castagné, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9765.
- [14] J.Y. Wang, J. du Plessis, J.J. Terblans, G.N. van Wyk, *Surf. Sci.* 423 (1999) 12.
- [15] E.C. Viljoen, W.A. Jordaan, J. du Plessis, *Vacuum* 61 (2001) 141.
- [16] F. Christien, P. Pouteau, R. Le Gall, G. Saindrenan, Y. Jaslier, *J. Phys. IV* 10 (2000) 173.
- [17] F. Tancrét, F. Fournier Dit Chabert, F. Christien, R. Le Gall, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 4604.
- [18] F. Christien, R. Le Gall, G. Saindrenan, *Acta Mater.* 51 (2003) 521.
- [19] H. Viehhaus, *Anal. Chim. Acta* 297 (1994) 43.
- [20] I. Kaur, W. Gust: 12.2.3 Grain boundary tracer diffusion in alloys. H. Mehrer (ed.), *SpringerMaterials – The Landolt-Börnstein Database* (<http://www.springermaterials.com>). DOI: 10.1007/10390457_126.
- [21] S.V. Divinski, G. Reglitz, H. Rösner, Y. Estrin, G. Wilde, *Acta Mater.* 59 (2011) 1974.

II. Ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel en cours de déformation plastique à chaud

II.1. Introduction

Les résultats présentés ici sont en grande partie issus de la thèse de Marion Allart que j'ai co-cadrée avec René Le Gall entre 2008 et 2012 (ce travail a connu une interruption assez longue en 2009-2010 du fait d'un congé de maternité de la doctorante). Le financement de la thèse provenait d'une allocation ministérielle. Nous avons bénéficié de plus d'un support financier de 25 k€ d'ArcelorMittal, qui a également fourni gratuitement le matériau étudié.

La ségrégation intergranulaire du soufre au cours de la mise en forme à chaud des alliages de nickel est encore à l'heure actuelle à l'origine d'endommagements importants. En particulier, l'étape de réchauffage des lingots, avant laminage, conduit souvent à de la fissuration intergranulaire en surface et sous-surface. L'élimination de ces défauts nécessite de longues et coûteuses opérations de meulage. Le phénomène métallurgique à l'origine de la fissuration est très bien identifié : il s'agit de la ségrégation intergranulaire du soufre, inévitablement présent à l'état de traces dans le matériau. Cependant, les conditions dans lesquelles le soufre ségrège, ou pas, sont très mal comprises. Les industriels ont remarqué qu'en ajustant le procédé (température, vitesse de chauffage...), on peut dans une certaine mesure diminuer l'endommagement, mais de manière complètement empirique, sans comprendre ce qui se passe au plan métallurgique. L'optimisation des procédés industriels passe donc par une étude poussée, fondamentale, du mécanisme de ségrégation en cours de déformation à chaud.

Nous avons choisi ici de travailler sur un matériau « modèle » (nickel très pur contenant 5 ppm massiques de soufre), assez éloigné des alliages industriels. Il y a principalement deux raisons au choix de ce matériau :

- Il s'agit d'abord de ne pas « parasiter » le phénomène que nous cherchons à étudier (la ségrégation intergranulaire du soufre). En particulier, les alliages de nickel industriels contiennent généralement des éléments « sulfo-formeurs » dont le rôle est justement de piéger le soufre en volume, pour limiter sa ségrégation aux interfaces.
- Notre laboratoire bénéficie d'une longue expérience sur le système Ni-S. Nous savons en effet que le soufre est, dans l'immense majorité des cas, le seul élément à ségréger aux joints de grains du nickel. De plus, la ségrégation s'accompagne d'une fragilité intergranulaire importante, ce qui permet l'analyse des joints de grains par spectroscopies Auger ou WDS.

Nous nous sommes intéressés ici à la ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel en cours de déformation plastique à chaud. Il s'agit donc bien de ségrégation « hors d'équilibre », au sens où nous l'avons définie page 18, puisque le matériau contient des défauts (dislocations, lacunes) en sursaturation. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'élimination des défauts en sursaturation dans un métal déformé se fait par restauration et/ou recristallisation. Nous avons délibérément circonscrit ici notre étude de la ségrégation intergranulaire au domaine de la restauration, c'est-à-dire aux faibles déformations. Les échantillons présentant des signes manifestes de recristallisation dynamique ont été exclus de nos résultats.

Le matériau étudié a fait l'objet d'une micro-coulée spéciale contenant 5.4 ppm massiques de soufre. Il a ensuite été laminé à chaud ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$), puis laminé à froid. Le recuit de recristallisation est ensuite réalisé pendant 30 minutes à 900°C . Après ce traitement, on obtient une concentration intergranulaire du soufre suffisamment faible ($\sim 12 \text{ ng.cm}^{-2} = 0.18$ monocouche) et une taille de grain de $260 \mu\text{m}$. A l'état de livraison, le matériau se présente sous la forme de bandes de métal ($600 \times 40 \times 3 \text{ mm}$). Des coupons de métal ($3 \times 6 \times 22 \text{ mm}$) ont été déformés par compression à 450°C et 550°C , à des vitesses d'environ $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, et jusqu'à des déformations de quelques pourcents. Après déformation, le taux de ségrégation intergranulaire du soufre est mesurée pour chaque condition de déformation par spectroscopie Auger ou WDS.

II.2. Résultats

La figure 20 décrit les cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre à 550°C en court de recuit ($\dot{\epsilon} = 0$) et en cours de compression à $3 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. L'effet accélérateur de la déformation est spectaculaire : le temps nécessaire pour atteindre une concentration intergranulaire de soufre d'environ 50 ng.cm^{-2} est d'environ 2 mois ($\sim 5 \cdot 10^6 \text{ s}$) par recuit à 550°C , alors qu'il suffit, à la même température, de moins d'une demi-heure ($\sim 10^3 \text{ s}$) en cours de compression à $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, et à peine quelques minutes ($\sim 100 \text{ s}$) si la vitesse de compression est de $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. On peut noter également que les niveaux de ségrégation atteints pour les temps de compression les plus grands sont proches de la valeur d'équilibre à 550°C , qui est d'environ une monocouche.

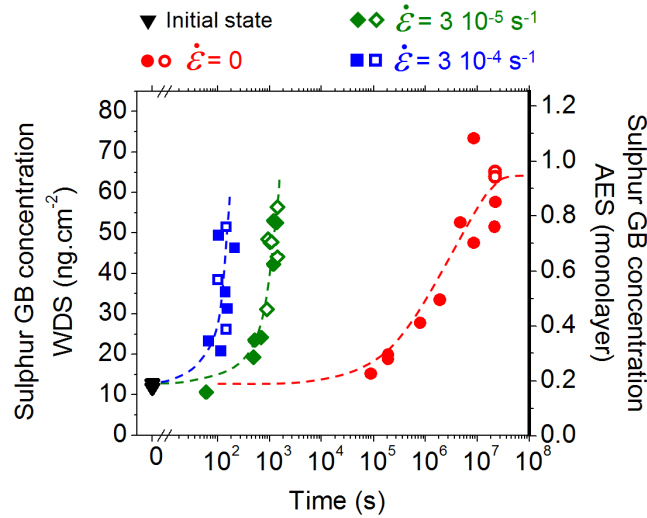


Figure 20 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel à 550°C en cours de recuit ($\dot{\epsilon} = 0$) et en cours de compression à $3 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (M. Allart). Symboles pleins : mesures WDS. Symboles creux : mesures Auger.

Les cinétiques de ségrégation obtenues aux deux vitesses de déformation sont tracées sur la figure 21 avec une échelle de temps linéaire. La loi de McLean (Eq. (16)), qui prévoit une variation en \sqrt{t} n'est pas vérifiée. La cinétique observée ici est quasiment proportionnelle au temps. On observe en outre que multiplier la vitesse de déformation par dix se traduit par une ségrégation à peu près dix fois plus rapide. En d'autres termes, le taux de ségrégation est quasiment proportionnel à la déformation, indépendamment de la vitesse de sollicitation.

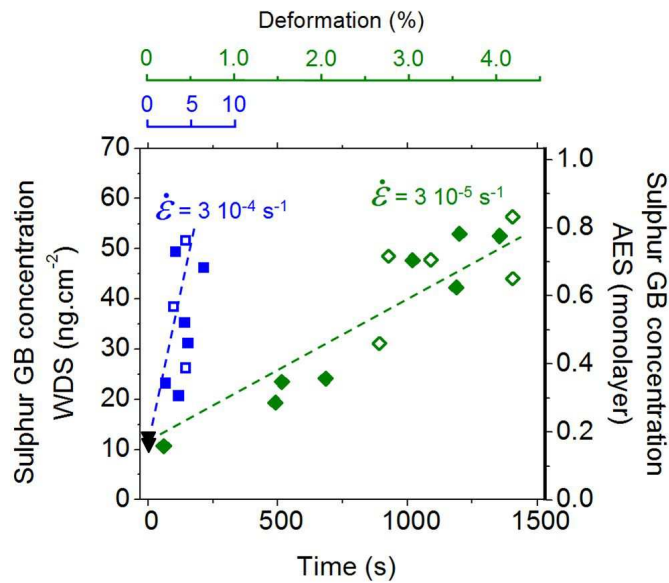


Figure 21 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel à 550°C en cours de compression à $3 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (M. Allart). Symboles pleins : mesures WDS. Symboles creux : mesures Auger.

L'effet de la température est illustré sur la figure 22 où nous avons comparé les cinétiques de ségrégation en cours de compression à 450°C et 550°C à la vitesse de $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Elles sont quasiment identiques (exception faite des dix premières minutes de compression à 450°C, où la ségrégation reste faible). Ce résultat est particulièrement inattendu puisque la diffusion à l'état solide est un phénomène thermiquement activé, donc en général fortement dépendant de la température. Ajoutons que l'effet accélérateur de la déformation est particulièrement spectaculaire à 450°C : on atteint en seulement une demi-heure une concentration de 50 ng.cm^{-2} de soufre dans le joint de grain, soit l'équivalent d'un recuit d'équilibre de 35 ans !

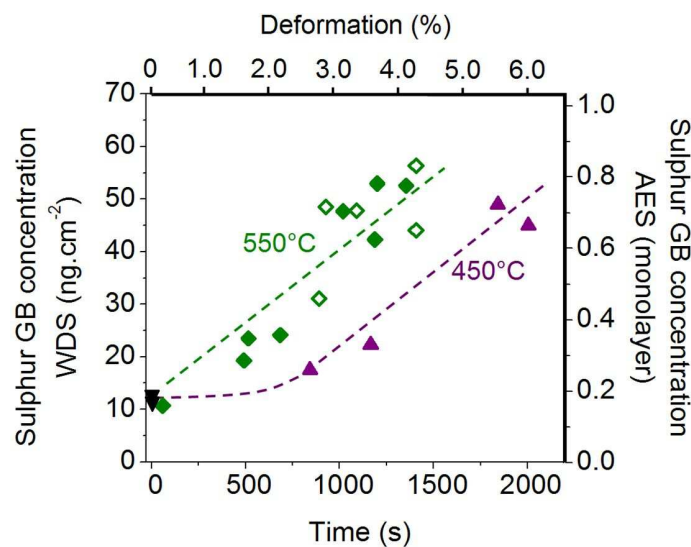


Figure 22 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel à 450°C et 550°C en cours de compression à $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (M. Allart). Symboles pleins : mesures WDS. Symboles creux : mesures Auger.

En résumé, dans les domaines de températures et de vitesses de déformation explorés ici, nous avons observé que :

- La déformation plastique provoque une accélération fulgurante de la ségrégation, y compris pour des déformations de seulement quelques pourcents,
- La cinétique de ségrégation ne suit pas la loi habituelle en \sqrt{t} ,
- Elle est quasiment proportionnelle à la vitesse de déformation,
- Elle est quasiment indépendante de la température.

II.3. Discussion et modélisation

L'effet accélérateur que nous avons mis en évidence est indubitablement associé à la présence de défauts en sursaturation (dislocations et lacunes). Cependant, plusieurs questions se posent : y a-t-il un défaut prépondérant ? Si oui, lequel ? Comment agit-il ? Peut-on construire un modèle permettant de reproduire l'expérience ? Pour tenter de répondre à ces questions, il nous semble important de discuter les mécanismes de transport de matière attendus dans un métal en cours de déformation plastique à chaud.

Le trainage par les dislocations

Lorsqu'on évoque le trainage de soluté par les dislocations en mouvement dans un métal en cours de déformation, on pense tout de suite aux atmosphères de Cottrell [1], sorte de ségrégation plus ou moins diffuse du carbone autour des lignes de dislocations dans les aciers. Il n'est pas interdit de penser qu'un phénomène similaire puisse se produire dans le système Ni-S (même si, à notre connaissance, il n'en existe pas actuellement de preuve expérimentale formelle). Les dislocations pourraient alors être vus comme des « transporteurs » de soluté, qui « traineraient » le soufre de l'intérieur du grain vers le joint de grain. Cette hypothèse s'accommode assez bien de surcroît avec les principales caractéristiques cinétiques du phénomène de ségrégation telle que nous l'avons observé : quasi-proportionnalité à la déformation et très faible dépendance à la température.

Cependant, le mécanisme de trainage, pour avoir un effet sensible sur la cinétique de ségrégation intergranulaire, supposerait que les dislocations, une fois « chargées » de soluté, parviennent jusqu'aux joints de grains. Or seules les dislocations initiées tout près d'un joint pourront l'atteindre. Les autres, au cours de leur mouvement, s'enchevêtrent sous forme de parois à l'intérieur du grain. C'est le phénomène bien connu de la polygonisation, qu'on observe dans notre matériau dès les premiers stades de la déformation. La figure 23 montre la microstructure observée à l'état recuit (avant déformation), et après déformation de 2 % à 550°C et à $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La taille des cellules de dislocations après déformation est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Si on considère que les parois sont infranchissables, on peut raisonnablement admettre que la distance moyenne parcourue par les dislocations au cours de la déformation est au maximum du même ordre que la taille des cellules, soit quelques centaines de nanomètres (précisons de plus que la taille de cellule diminue au cours de la déformation [98]). Or on peut facilement estimer que, pour atteindre une concentration intergranulaire de soufre de 60 ng.cm^{-2} , il faudrait que les dislocations puissent « trainer » le soufre sur une épaisseur de métal de 15 μm au minimum, ce qui ne paraît pas compatible avec l'espacement entre parois, qui n'est au maximum que de quelques centaines de

nanomètres. C'est pourquoi nous pensons que le trainage par les dislocations ne permet pas d'interpréter nos cinétiques de ségrégation intergranulaire.

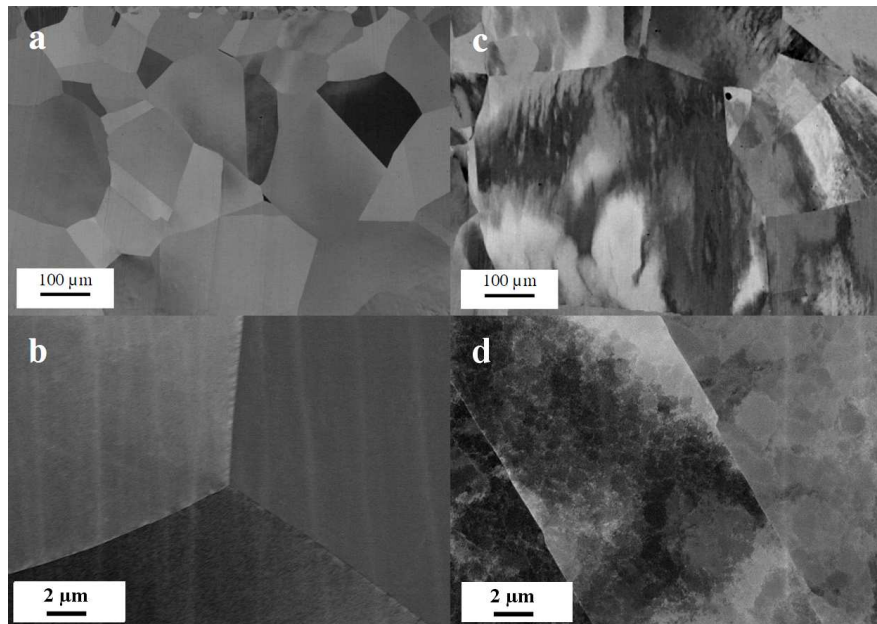


Figure 23 : Microstructure du nickel avant déformation (a et b) et après déformation de 2% à 550°C et à $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (c et d). Observation dans un microscope électronique à balayage en contraste cristallin (électrons rétrodiffusés) (M. Allart).

Les dislocations comme courts-circuits de diffusion

Les dislocations sont considérées dans les ouvrages de référence sur la diffusion à l'état solide [36] comme des « courts-circuits ». Autrement dit, ils sont des chemins où la diffusion est plus rapide que dans le cristal parfait, aussi parfois appelé le « volume ».

L'étude de la diffusion dans les « milieux limités », pour reprendre l'expression de Philibert [36], distingue généralement trois cas, selon les contributions respectives de la diffusion en volume et de la diffusion le long des courts-circuits. Cette classification, allant de A à C, a été initiée par Harrison [99] en 1961. Le régime noté C correspond au cas où la diffusion en volume est négligeable par rapport à la diffusion le long des courts-circuits. Ce régime présente l'avantage d'être simple à traiter au plan mathématique. On admet en général qu'un processus relève du régime C si, pour un couple temps-température donné, la distance de diffusion en volume est très inférieure à la distance de diffusion le long des courts-circuits.

Nous avons montré qu'il suffit de 30 minutes de compression à 450°C (Figure 22) pour atteindre une concentration intergranulaire de soufre de 50 ng.cm^{-2} , ce qui correspond à la quantité de soufre contenu dans une épaisseur d'environ 15 μm de métal. Or la distance de diffusion du soufre dans le

nickel [17] en volume pendant 30 minutes à 450°C n'est que de 6 nm. On peut donc raisonnablement admettre que, dans l'hypothèse où les dislocations agiraient ici comme des courts-circuits de diffusion, le processus relèverait du régime C, ou peu s'en faut. Si on suppose de plus que le soufre est majoritairement situé sur les dislocations dès les premiers instants de la déformation, on peut alors écrire simplement la loi cinétique de la ségrégation en remplaçant dans l'équation de McLean (Eq. (16)) le coefficient de diffusion en volume par le coefficient de diffusion le long des dislocations D_d :

$$X^j(t) = X_0^j + 4X^v \sqrt{\frac{D_d t}{\pi}} \quad (30)$$

Cette équation est particulièrement simple, puisqu'elle ne fait même pas intervenir la densité de dislocations. La conséquence est que ni la déformation, ni la vitesse de déformation n'interviennent, même implicitement. La seule hypothèse qui doit être vérifiée est que les atomes de soufre doivent être, à tout instant, situés majoritairement sur les dislocations.

Le coefficient de diffusion D_d n'est malheureusement pas connu dans le système Ni-S. En première approximation, on peut raisonnablement utiliser le coefficient de diffusion intergranulaire [100], d'autant que les dislocations sont pour la plupart regroupées en parois :

$$D_d \approx D_j = 2.7 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{58700 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (31)$$

Ce coefficient est supérieur de plusieurs ordres de grandeurs au coefficient de diffusion en volume D_v . Le rapport D_j sur D_v est de $3 \cdot 10^5$ à 550°C et de $7 \cdot 10^6$ à 450°C ! On pourrait donc en effet s'attendre à un effet accélérateur très fort des dislocations (ou plutôt des parois de dislocations) sur la cinétique de ségrégation intergranulaire. On note de plus que l'énergie d'activation est particulièrement faible. En conséquence, il n'y a qu'un facteur 3 entre les valeurs de D_j à 450 et à 550°C, ce qui est plutôt en bon accord avec les cinétiques de ségrégation observées en cours de compression à 550°C et 450°C (Figure 22), très proches l'une de l'autre.

En revanche, l'équation (30) ne permet pas à elle seule d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux. D'une part, les cinétiques de ségrégation des figures 21 et 22 ne présentent clairement pas une dépendance au temps en \sqrt{t} . D'autre part, on observe une quasi-proportionnalité du phénomène à la vitesse de déformation, ce qui n'est pas non plus compatible avec l'équation (30). Pour résumer, il nous paraît tout-à-fait possible, et même probable, que la diffusion le long des dislocations puisse contribuer à l'accélération des cinétiques de ségrégation. Cependant, nous ne pouvons pas proposer une interprétation cohérente de l'ensemble des résultats expérimentaux sur la base de ce seul phénomène.

Les dislocations comme « collecteurs de soluté »

L'influence de la vitesse de déformation illustrée par la figure 21 nous laisse penser que c'est principalement la déformation du métal qui pilote le transport de soluté vers les joints de grains, plus que le temps ou la température. Nous pouvons envisager un mécanisme en deux étapes. Premièrement, les dislocations, en se déplaçant dans le métal, « collectent » le soufre. Puis, dans un second temps, celui-ci diffuse le long des dislocations jusqu'aux joints de grains. Compte tenu de la diffusion probablement très rapide du soluté le long des dislocations, on peut raisonnablement admettre que c'est la première étape du processus - la collecte du soluté par les dislocations en mouvement - qui détermine la cinétique. En d'autres termes, on suppose que tout atome de soufre atteint par une ligne de dislocation en mouvement diffuse ensuite infiniment rapidement vers le joint de grain.

Considérons un grain de forme supposée cubique sollicité en cisaillement. Pour des déformations faibles, on peut montrer assez facilement que la fraction de métal « balayée » par les dislocations est à peu près égale à γ , la déformation en cisaillement. La concentration de soufre X^d (g.cm^{-3}) collectée par les dislocations au cours d'un cisaillement γ est donc :

$$X^d = X^v \gamma \quad (32)$$

où X^v est la concentration nominale de soufre dans le métal (en g.cm^{-3}). En admettant que le soufre collecté par les dislocations est « immédiatement » transporté aux joints de grains, et en considérant que le rapport surface / volume pour un grain cubique est $3/d$, avec d la taille de grain, on peut alors exprimer la concentration intergranulaire de soufre (g.cm^{-2}) en fonction de la déformation :

$$X^j = X_0^j + X^v \gamma \frac{d}{3} \quad (33)$$

La déformation ε d'un polycristal en compression est reliée à la déformation moyenne en cisaillement γ de chaque grain par le facteur de Taylor M (qui vaut environ 3 pour les structures CFC) [101]. On obtient finalement :

$$X^j = X_0^j + X^v \varepsilon d \quad (34)$$

On obtient donc une cinétique de ségrégation intergranulaire directement proportionnelle à la déformation et indépendante de la température. Malgré l'extrême simplicité du modèle développé ici, l'accord de l'équation (34) avec les données expérimentales est remarquable (Figures 24 et 25), en particulier à 550°C. On peut s'attendre cependant à ce que la validité du modèle soit limitée à des

températures suffisamment élevées pour que la diffusion le long des dislocations puisse être considérée comme très rapide par rapport à la collecte du soluté par les dislocations en mouvement.

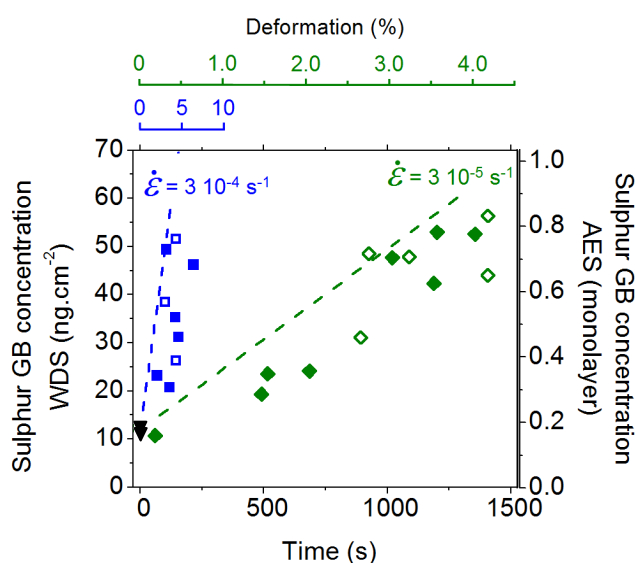


Figure 24 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel à 550°C en cours de compression. Comparaison de l'équation (34) représentée en traits pointillés avec les points expérimentaux.

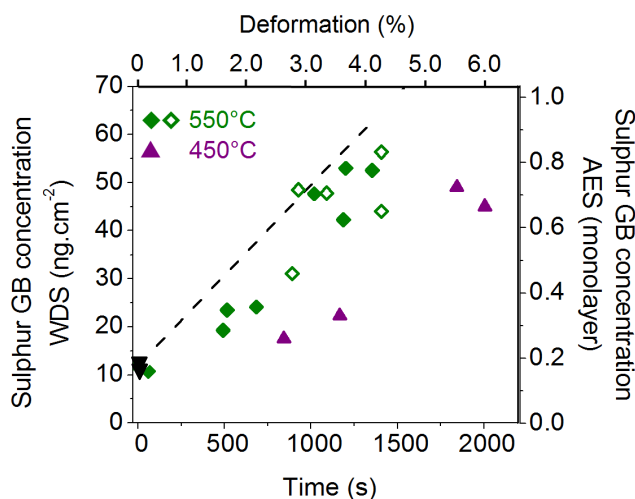


Figure 25 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel à 450°C et 550°C en cours de compression à $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Comparaison de l'équation (34) représentée en traits pointillés avec les points expérimentaux.

L'accélération par les lacunes en excès

La formation des lacunes en cours de déformation plastique des métaux est très peu documentée dans la littérature. Les principaux mécanismes mis en jeu (mouvement non-conservatifs des crans et annihilation de dipôles) sont décrits dans l'ouvrage de référence de Quéré [37]. Au plan quantitatif, seule l'équation (35) proposée par Saada [102] permet à notre connaissance d'estimer la concentration de lacunes dans un métal en cours de déformation plastique :

$$\frac{dC_l}{dt} = \chi \frac{\sigma \cdot \Omega_0}{E_f} \dot{\epsilon} \quad (35)$$

avec : C_l la concentration de lacunes,
 χ une constance environ égale à 0.1 [102, 103],
 σ la contrainte,
 Ω_0 le volume atomique,
 E_f l'énergie de formation de la lacune,
 $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation.

Puisque nous déformons le métal à « haute » température, il convient de tenir compte également de l'élimination des lacunes sur les dislocations. L'équation régissant la concentration de lacunes en cours de déformation plastique s'écrit donc :

$$\frac{dC_l}{dt} = \chi \frac{\sigma \Omega_0}{E_f} \dot{\epsilon} - \frac{\rho D_l C_l}{\kappa^2} \quad (36)$$

avec : ρ la densité de dislocation,
 κ une constante caractéristique de l'arrangement des dislocations ($\kappa=1$ pour des dislocations en forêt et $\kappa=10$ pour des dislocations en parois [104])
 D_l le coefficient de diffusion des lacunes.

La densité de dislocations peut-être estimée par la relation de Bailey [105, 106] :

$$\rho = \left(\frac{\sigma}{\alpha M b G} \right)^2 \quad (37)$$

avec : α une constante voisine de 0.5 [105],
 b le vecteur de Burgers,
 M le facteur de Taylor,
 G le module de cisaillement.

Il est intéressant d'exprimer le produit $D_l C_l$ dans l'hypothèse du régime permanent¹, défini par $dC_l/dt = 0$. A partir des équations (36) et (37), on montre facilement que ce produit est indépendant de la température et proportionnel à la vitesse de déformation :

$$D_l C_l = \frac{K_1}{\sigma} \dot{\epsilon} \quad (38)$$

avec $K_1 = (\alpha \kappa M b G)^2 \chi \Omega_0 / E_f = 4 \cdot 10^{-7} \text{ N}$.

Comment se traduit l'équation (38) sur la mobilité du soluté ? Pour répondre à cette question, nous cherchons à exprimer D_s , le coefficient de diffusion du soufre en cours de déformation à chaud, en fonction de $D_l C_l$. Le coefficient de diffusion d'un soluté substitutionnel est proportionnel à la concentration en lacune, de sorte que :

$$D_s = D_s^{Eq} \frac{C_l}{C_l^{Eq}} \quad (39)$$

avec D_s^{Eq} et C_l^{Eq} respectivement le coefficient de diffusion et la concentration de lacunes à l'équilibre thermodynamique. Par ailleurs, le coefficient d'autodiffusion du nickel s'écrit :

$$D_{Ni}^{Eq} = f D_l C_l^{Eq} \quad (40)$$

avec f un facteur géométrique appelé « coefficient de corrélation » ($f = 0.78$ pour les structures CFC). D'après les équations (39) et (40), on obtient :

$$D_s = f \frac{D_s^{Eq}}{D_{Ni}^{Eq}} D_l C_l \quad (41)$$

soit, d'après l'équation (38) :

$$D_s = f \frac{D_s^{Eq}}{D_{Ni}^{Eq}} \frac{K_1}{\sigma} \dot{\epsilon} \quad (42)$$

¹ En réalité, l'intégration numérique de l'équation (36) montre qu'on n'atteint qu'un régime « pseudo-permanent », car la contrainte σ n'est pas constante au cours du temps.

L'équation (42) montre que le coefficient de diffusion du soluté en cours de déformation à chaud est directement proportionnel à la vitesse de déformation. De plus, sur la base des coefficients disponibles dans la littérature, on peut montrer que le rapport D_S^{Eq} / D_{Ni}^{Eq} dépend assez peu de la température (on trouve une valeur d'à peine 5 entre 450°C et 550°C). En conséquence, l'équation (42) prédit un coefficient de diffusion D_S faiblement dépendant de la température.

Le tableau 3 donne les valeurs de D_S et D_S^{Eq} , ainsi que celles du « facteur d'accélération » D_S / D_S^{Eq} , aux températures et vitesses de déformation utilisées dans notre étude expérimentale.

Pour la contrainte, nous avons considéré une valeur typique de 50 MPa. Suivant les conditions, les facteurs d'accélération sont de l'ordre de ~ 1000 à $\sim 400\,000$.

L'équation (42) est donc finalement en assez bon accord avec nos résultats expérimentaux qui ont démontré la faible dépendance des cinétiques de ségrégation à la température et leur proportionnalité à la vitesse de déformation, et mis en évidence des facteurs d'accélération, dus à la déformation plastique, de quelques milliers à quelques centaines de milliers (figure 20), cohérents avec ceux du tableau 3. En résumé, nous avons montré, en raisonnant sur le régime permanent, que les résultats expérimentaux peuvent être interprétés par une accélération de la diffusion du soufre par les lacunes en sursaturation.

Tableau 3 : Valeurs des coefficients de diffusion D_S et D_S^{Eq} du soufre dans le nickel, et du facteur d'accélération D_S / D_S^{Eq} . D_S^{Eq} est calculé à partir des données de diffusion de Vladimirov [17]. D_S et D_S / D_S^{Eq} sont déterminées grâce à l'équation (42).

T (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	D_S^{Eq} (cm ² .s ⁻¹)	D_S (cm ² .s ⁻¹)	D_S / D_S^{Eq}
550	$3 \cdot 10^{-5}$	$1.87 \cdot 10^{-14}$	$2.34 \cdot 10^{-11}$	1 250
550	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.87 \cdot 10^{-14}$	$2.34 \cdot 10^{-10}$	12 500
450	$3 \cdot 10^{-5}$	$2.25 \cdot 10^{-16}$	$8.95 \cdot 10^{-11}$	400 000

Pour aller plus loin, plutôt que de raisonner en régime permanent, nous avons résolu numériquement l'équation (36) pour accéder à la concentration de lacunes à tout instant pendant la déformation à chaud. Outre la courbe de compression du métal ($\sigma = f(t)$) dans chaque condition, les données nécessaires à la résolution sont résumées dans le tableau 4. La figure 26 illustre le résultat

obtenu pour les trois conditions de déformation testées dans ce travail. Quelles que soient les conditions, les valeurs de concentration de lacunes obtenues en régime de déformation pseudo-permanent sont supérieures à celles de l'équilibre de plusieurs ordres de grandeurs.

Une fois déterminée les concentrations de lacunes, on peut estimer le coefficient de diffusion du soufre à chaque instant grâce à l'équation (41). La cinétique de ségrégation peut alors être calculée numériquement à l'aide du modèle de Darken-du Plessis présenté pages 12 et suivantes. Les paramètres thermodynamiques utilisés dans le modèle (enthalpie de ségrégation et concentration intergranulaire de soufre à saturation) sont ceux que nous avons déterminés lors de l'étude de la ségrégation d'équilibre sur le même matériau (voir pages 78 et suivantes) : $\Delta H = -93.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $X_{Max} = 65.8 \text{ ng.cm}^{-2} = 0.97 \text{ monocouche}$.

Les figures 27, 28 et 29 permettent de confronter le calcul de Darken-du Plessis aux résultats expérimentaux. Nous précisons qu'aucun paramètre n'a été ajusté : toutes les données d'entrée sont issues de la littérature. Même si, à 550°C, les cinétiques calculées sont visiblement plus lentes que les cinétiques mesurées, on peut néanmoins considérer que l'accord est raisonnable, compte tenu de la très grande incertitude sur certains paramètres d'entrée, notamment χ , κ et α . Le modèle permet bien de reproduire les principales caractéristiques expérimentales : effet accélérateur fulgurant de la déformation, proportionnalité à la vitesse de déformation et quasi-indépendance à la température.

Tableau 4 : Grandeurs nécessaires au calcul de l'évolution de la concentration de lacunes dans le nickel en cours de déformation à chaud (intégration de l'équation (36)).

χ	Constante, voir Eq. (35)	0.1	[102, 103]
Ω_0	Volume atomique	$1.09 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$	
b	Vecteur de Burgers	$2.48 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	
κ	Constante, voir Eq. (36)	10 (dislocation en parois)	[104]
α	Constante, voir Eq. (37)	0.5	[105]
M	Facteur de Taylor	3.06	[101]
G	Module de cisaillement	$70 \times (1 - 3 \cdot 10^{-4} [T - 20^\circ\text{C}]) \text{ GPa}$	
E_f	Energie de formation de la lacune	1.6 eV	[107]
f	Facteur de corrélation de l'autodiffusion	0.78	[36]
C_l^{Eq}	Concentration de lacune à l'équilibre	$C_l^{Eq} = \exp(-E_f/kT)$	[37]
D_{Ni}^{Eq}	Coefficient d'autodiffusion à l'équilibre	$1.7 \exp\left(-\frac{285 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$	[108]
D_l^{Eq}	Coefficient de diffusion de la lacune dans le nickel à l'équilibre	$\frac{D_{Ni}^{Eq}}{fC_l^{Eq}}$	[36]

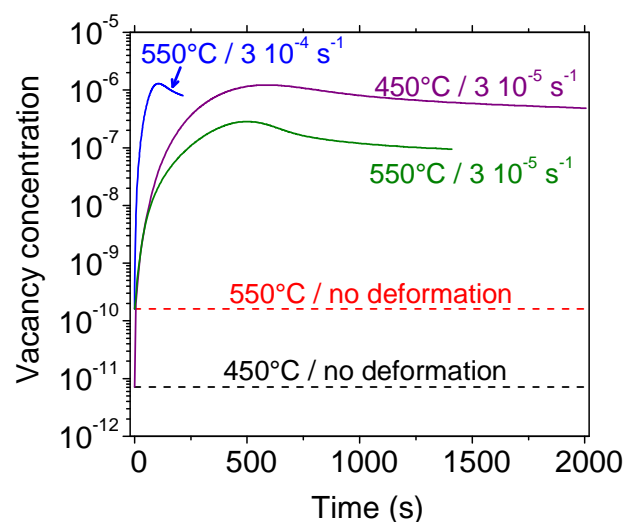


Figure 26 : Evolution de la concentration de lacunes dans le nickel à 450°C et 550°C en cours de compression à $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Calcul d'après l'équation (36) et les données du tableau 4.

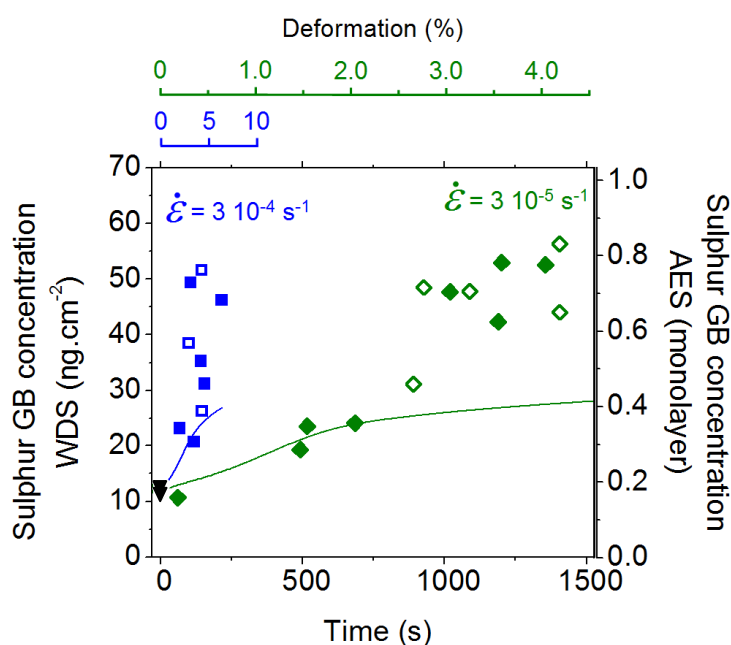


Figure 27 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel à 550°C en cours de compression à $3 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Comparaison avec la modélisation de Darken - du Plessis (traits pleins) prenant en compte l'excès de lacunes illustré sur la figure 26.

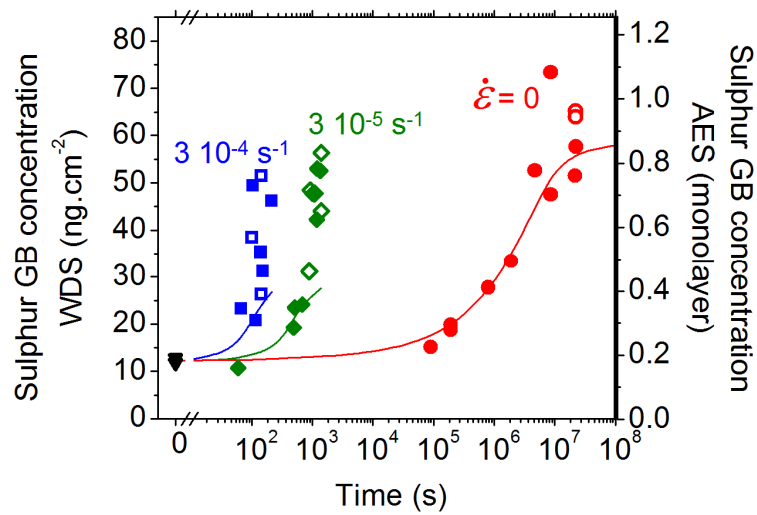


Figure 28 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel à 550°C en cours de recuit ($\dot{\epsilon} = 0$) et en cours de compression à 3×10^{-5} et $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Comparaison avec la modélisation de Darken - du Plessis (traits pleins).

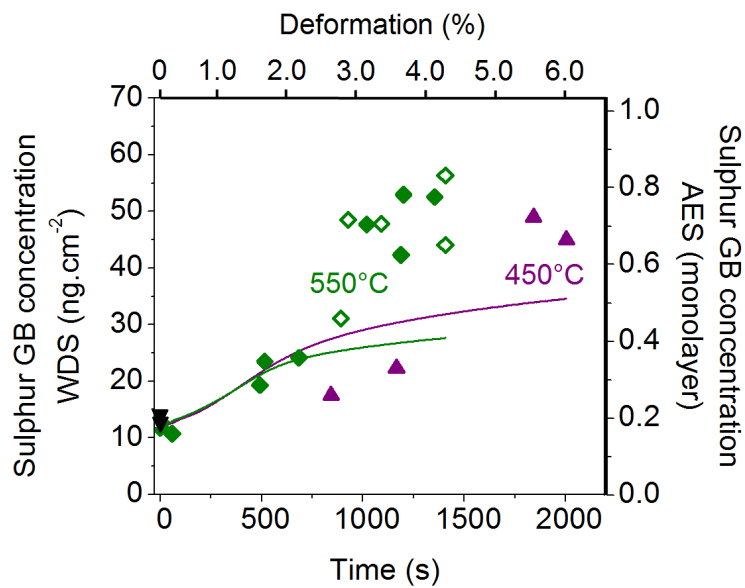


Figure 29 : Cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel à 450°C et 550°C en cours de compression à $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Comparaison avec la modélisation de Darken - du Plessis (traits pleins).

II.4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons mesuré, par spectroscopie Auger et WDS, les cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre à 450°C et 550°C dans le nickel en cours de compression aux vitesses de $3 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Les principaux résultats expérimentaux peuvent être résumés comme suit :

- La déformation plastique provoque une accélération fulgurante de la ségrégation, y compris pour des déformations de seulement quelques pourcents,
- La cinétique de ségrégation ne suit pas la loi habituelle en \sqrt{t} ,
- Elle est quasiment proportionnelle à la vitesse de déformation,
- Elle est quasiment indépendante de la température.

Nous avons analysé les différents mécanismes d'accélération possible : le trainage par les dislocations, la diffusion le long des dislocations et l'accélération par les lacunes de déformation plastique. Les deux premiers, considérés indépendamment l'un de l'autre, ne permettent pas d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux. En revanche, nous avons proposé un mécanisme « double », où, les dislocations en mouvement agissent, dans un premier temps, comme « collecteurs » de soluté, puis comme courts-circuits de diffusion ultra-rapides. Dans ce mécanisme, la cinétique de ségrégation est limitée par la collecte du soluté, supposée très lente par rapport à la diffusion le long des dislocations. Moyennant cette hypothèse, la mise en équation est particulièrement simple, et on montre que la concentration de soluté dans le joint de grain à un instant donné est proportionnelle à la déformation. L'accord avec les points expérimentaux est d'ailleurs remarquable, malgré la rusticité du modèle. Cependant, l'hypothèse de diffusion « ultra-rapide » le long des dislocations, qui semble raisonnable aux températures explorées ici, n'est certainement pas vraie à « basse » température. Il conviendrait donc de compléter nos données expérimentales par des mesures à plus basse température, et de construire le cas échéant un modèle numérique permettant de traiter explicitement les deux étapes du mécanisme (collecte par les dislocations, puis diffusion).

Nous avons aussi examiné en détail la possibilité d'accélération par les lacunes de déformation plastique. La sursaturation en lacunes, estimée d'après l'équation de Saada et la courbe de déformation du métal, est de l'ordre de quelques milliers à quelques centaines de milliers suivant les conditions. En régime pseudo-permanent, elle est de plus proportionnelle à la vitesse de déformation, et décroît lorsque la température augmente. Considérant que le coefficient d'hétérodiffusion est directement proportionnel à la concentration en lacunes, cela permet d'interpréter les cinétiques de ségrégation très rapides et proportionnelles à la vitesse de

déformation. Le modèle cinétique de ségrégation développé selon l'approche de Darken-du Plessis est en assez bon accord avec les données expérimentales.

Au final, nous disposons, pour interpréter nos données expérimentales, de deux modèles, fondés sur des phénomènes métallurgiques distincts : l'un fondé sur les dislocations (collecte du soluté par les dislocations en mouvement, puis diffusion le long des dislocations), et l'autre sur les lacunes (accélération de la diffusion du soluté en volume par les lacunes de déformation plastique). Pour tenter de discriminer les effets respectifs de chacun des deux mécanismes, une piste possible serait de travailler sur du métal ne contenant qu'un seul type de défaut (lacunes ou dislocations) . Par exemple, on peut obtenir dans le nickel des lacunes en sursaturation (sans dislocation) par trempe depuis une température très élevée. Cette approche se heurte cependant à de sérieuses difficultés expérimentales liées aux vitesses de refroidissement, nécessairement très rapides, qui impose l'utilisation de matériau en feuilles très minces. Une autre approche pourrait consister à déformer le métal à froid, puis à la recuire à « basse » température pour éliminer les lacunes (tout en conservant les dislocations). Moyennant que la ségrégation du soluté s'opère après l'élimination des lacunes (ce qui reste à vérifier !), on pourrait alors quantifier l'effet des dislocations (immobiles cette fois), et d'elles seules, sur la cinétique de ségrégation.

Autres activités de recherche depuis 2001

I. Modélisation en dynamique d'amas de la précipitation et de l'agglomération des défauts ponctuels dans les métaux irradiés

J'ai travaillé de septembre 2002 à février 2004 comme chercheur post-doctorant au Commissariat à l'Energie Atomique, sous la direction d'Alain Barbu, d'abord au Laboratoire des Solides Irradiés, hébergé à l'Ecole Polytechnique, puis, à partir de mai 2003, au Service de Recherche de Métallurgie Physique du centre de Saclay. Mon travail était financé dans le cadre du projet européen SIRENA (Simulation of radiation effects in Zr-Nb alloys: application to stress corrosion cracking behaviour in iodine-rich environment).

La dynamique d'amas (en anglais, Cluster Dynamics) est une technique de modélisation physique permettant de décrire l'évolution au cours du temps de la distribution en taille d'une population d'amas. En science des matériaux, elle permet de traiter en particulier la précipitation de solutés et l'agglomération de défauts ponctuels. Peu gourmande en temps de calcul, elle donne accès aux évolutions à très long terme (> plusieurs années), contrairement aux techniques dites « à l'échelle atomique », comme les méthodes de Monte-Carlo cinétiques, limitées à des temps beaucoup plus courts (~quelques minutes à quelques jours suivant la température). La principale limitation de la dynamique d'amas est liée à l'hypothèse d'homogénéité du milieu : la variable d'espace n'est pas explicite et la distribution en taille des amas est supposée identique dans tout le matériau. Cette technique n'est donc pas adaptée aux phénomènes hétérogènes.

La première partie de mon travail post-doctoral a porté sur la modélisation de la précipitation du cuivre dans des alliages Fe-Cu (contenant environ 1% de cuivre) sous irradiation électronique et neutronique. Cela a consisté à traiter de façon couplée la précipitation du cuivre et l'agglomération de défauts ponctuels (lacunes et auto-interstitiels). Ce faisant, on a accès à tout instant aux concentrations de défauts ponctuels libres, ce qui permet d'estimer assez précisément le coefficient de diffusion « hors d'équilibre » du soluté. Les résultats ont été systématiquement confrontés aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

J'ai ensuite travaillé sur la modélisation de l'agglomération de défauts ponctuels dans le zirconium. Il s'agissait ici de prendre en compte l'anisotropie de diffusion de l'auto-interstitiel, caractéristique des structures hexagonales. Le modèle a été appliqué dans un premier temps à l'irradiation électronique (~1MeV) de lames minces de zirconium. Il a permis d'interpréter la nature des boucles de dislocations qui se forment, lacunaires ou interstitielles, en fonction de l'orientation cristalline de la lame. On s'est ensuite intéressé à la croissance du zirconium monocristallin sous irradiation neutronique, qui a fait l'objet, dans les années 80, de mesures soignées et disponibles dans la littérature (Figure 30). Ce phénomène se caractérise en particulier par une déformation instable,

inexorable (« breakaway growth »), à partir d'une certaine dose d'irradiation. L'une des pistes évoquées dans la littérature pour expliquer cette instabilité repose sur l'anisotropie de diffusion des auto-interstitiels. L'objectif était ici d'apporter un support « théorique » à cette hypothèse. Notre démarche a consisté à calculer, par dynamique d'amas, l'évolution de la microstructure de dislocations (type, distribution en taille), puis à déterminer la déformation associée, et enfin à confronter les résultats aux données expérimentales issues de la littérature. Nos résultats, illustrés sur la figure 30, confirment que c'est bien l'anisotropie de diffusion de l'auto-interstitiel qui est à l'origine de la croissance inexorable (breakaway growth) des monocristaux de zirconium sous irradiation. Cet effet est lié à l'absorption, toujours plus grande, des lacunes dans les plans de bases et des auto-interstitiels dans les plans prismatiques.

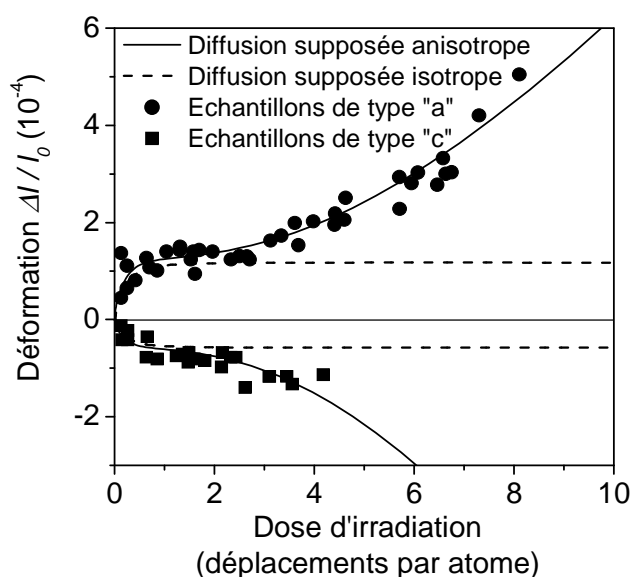


Figure 30 : Croissance du zirconium monocristallin sous irradiation neutronique à 553°C. Les points de mesures, obtenus sur des monocristaux cylindriques, sont issus des travaux de Rogerson [109] et Carpenter et al. [110]. Dans les échantillons de type « a », l'axe du cylindre est perpendiculaire à l'axe c du cristal. Dans les échantillons de type « c », l'axe du cylindre est parallèle à l'axe c du cristal. Les courbes sont calculées à partir de la microstructure de dislocation déterminée par dynamique d'amas.

II. Mesure de l'interdiffusion à l'échelle submicronique

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet ANR « APH » (2005-2007, *Développement d'un séparateur membranaire pour alimenter en hydrogène pur une pile à combustible*). Il s'agissait de mettre au point une technique de suivi de l'interdiffusion entre un substrat et une couche mince superficielle submicronique. Les échantillons étudiés étaient constitués d'un substrat de palladium, revêtu d'une couche de nickel de 800 nm d'épaisseur. Rappelons que le palladium et le nickel sont miscibles en toutes proportions. La démarche classique pour l'étude de l'interdiffusion dans un système binaire consiste à mesurer, sur une coupe polie, le profil de concentration de l'un et/ou l'autre des éléments, après un traitement thermique de diffusion. Cette technique a plusieurs inconvénients :

- Les profils de concentration des deux éléments doivent évoluer sur plusieurs microns, voire plusieurs dizaines de microns, pour pouvoir être accessibles à la microanalyse conventionnelle sur une coupe polie (résolution latérale de l'ordre du micron) ; cela impose des durées, et surtout des températures de recuit élevées. De fait, les coefficients d'interdiffusion publiés dans la littérature concernent pour la plupart les hautes températures (> ~80% de la température de fusion), alors que le domaine des basses températures n'a quasiment pas été étudié.
- La mesure complète des profils de concentration requiert des durées d'analyse importantes.
- La détermination du coefficient d'interdiffusion nécessite un traitement poussé des données expérimentales, prenant en compte sa dépendance à la composition (technique de Boltzmann-Matano).
- La technique est destructive : la détermination des profils de concentration nécessite de couper, puis d'enrober l'échantillon, pour réaliser une coupe polie. Elle interdit donc pratiquement la réutilisation de l'échantillon pour un éventuel recuit supplémentaire.

La technique alternative que nous avons proposée consiste à réaliser une analyse EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), non pas en coupe, mais « par-dessus » le dépôt de nickel. A mesure que l'interdiffusion progresse, le signal du palladium (substrat) mesuré par EDS augmente, alors que celui du nickel diminue. La technique est non-destructive. Elle permet la réalisation de plusieurs recuits de diffusion successifs, avec, si besoin, des mesures intermédiaires. Elle autorise même le suivi in-situ de l'interdiffusion, moyennant de disposer d'une platine chauffante dans le MEB.

Le traitement des données consiste tout d'abord, grâce à l'équation de Fick, à calculer l'évolution au cours du temps du profil de concentration (en nickel, par exemple), en considérant un coefficient

d'interdiffusion approximatif. Ce profil est ensuite « convolué » avec la courbe « $\Phi\rho Z$ » (voir à ce sujet l'équation (23), page 28), de façon à obtenir la « concentration apparente » de nickel, telle qu'on la mesure par EDS. Enfin, le coefficient d'interdiffusion est ajusté pour faire coïncider le calcul et les mesures. La figure 31 montre l'évolution de la concentration apparente de nickel en fonction du temps de recuit à différentes températures (points de mesures par EDS et courbes calculées). Les coefficients d'interdiffusion obtenus sont résumés sur le diagramme d'Arrhenius de la figure 32.

La nouvelle méthode que nous avons mise au point est sensible à des variations de composition sur des distances de seulement quelques centaines de nanomètres. Elle permet donc d'accéder au coefficient d'interdiffusion à des températures très basses (~40% de la température de fusion), tout en gardant des durées de recuits raisonnables. C'est son principal avantage par rapport à la technique conventionnelle d'étude de l'interdiffusion sur coupe polie, limitée aux températures élevées. Elle présente cependant deux inconvénients :

- Elle ne donne accès qu'à un coefficient d'interdiffusion « moyen », indépendant de la composition. Or il est bien connu que ce coefficient peut, selon les systèmes, varier assez fortement avec la composition. L'information fournie par notre technique est donc moins riche que celle qu'on peut obtenir par l'analyse conventionnelle de Boltzmann-Matano.
- Selon la technique de dépôt mise en œuvre, on ne maîtrise pas toujours parfaitement la microstructure initiale de la couche superficielle, ni son éventuelle évolution en cours de recuit.

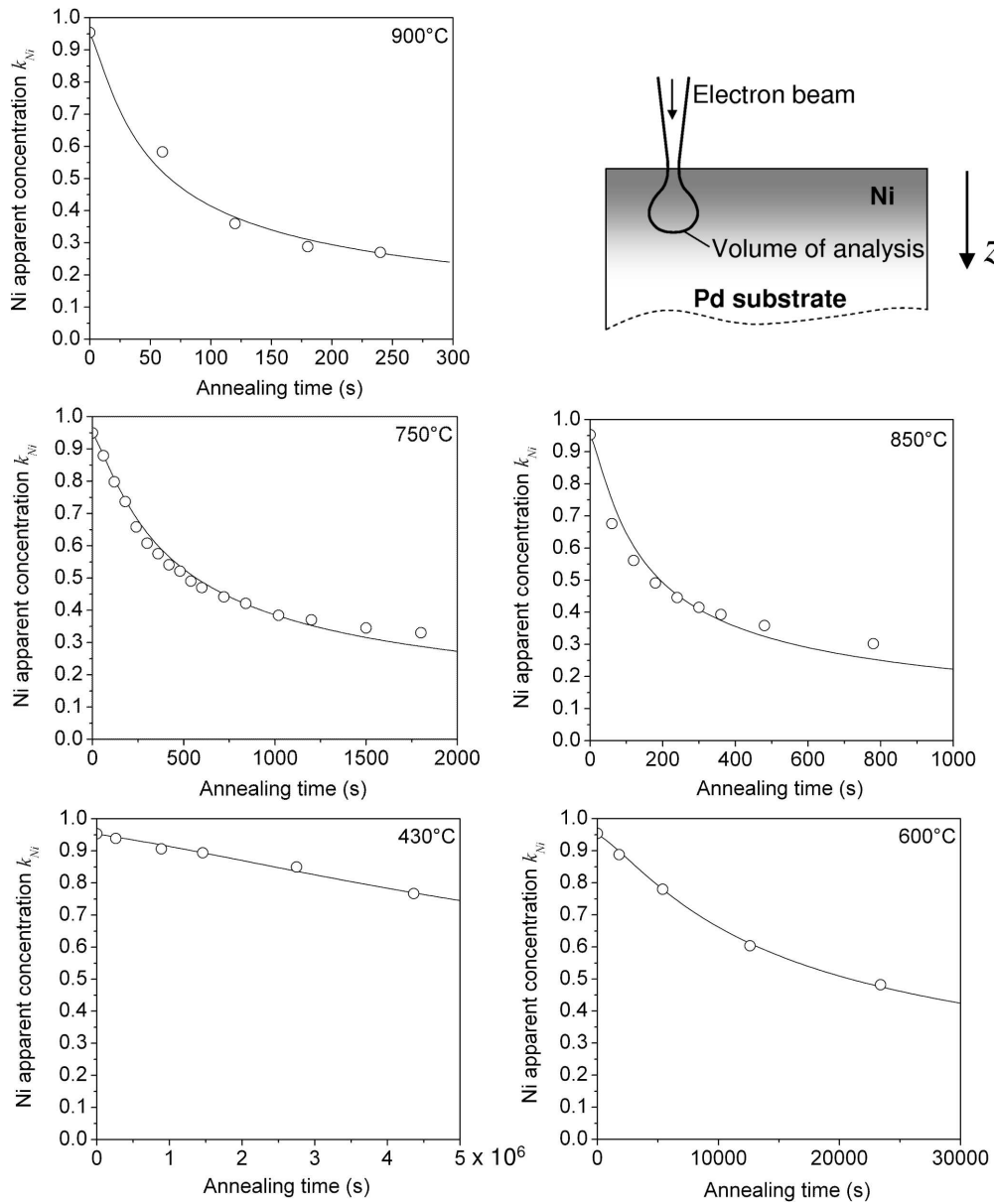


Figure 31 : Evolution au cours de recuits à différentes températures de la concentration apparente de nickel mesurée par EDS à 20 kV en surface d'un couple de diffusion Pd + 800 nm Ni. Les mesures à 750°C et 850°C ont été obtenues par recuit in-situ dans la chambre du MEB.

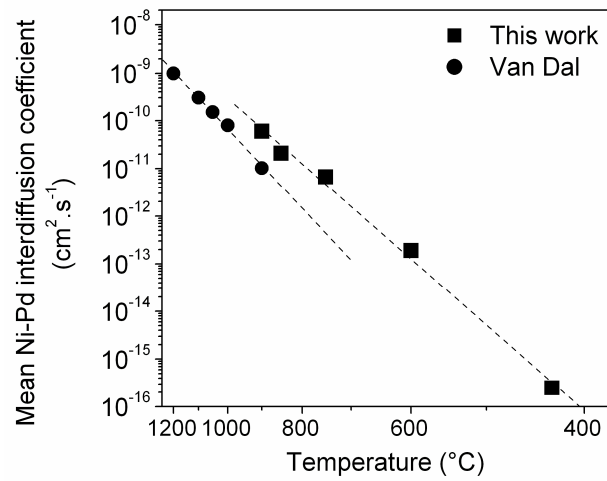


Figure 32 : Coefficients d'interdiffusion Ni-Pd en fonction de la température. Les symboles carrés sont issus de l'ajustement calcul / mesure EDS présenté sur la figure 31. Les symboles ronds sont dus à Van Dal et al. [111].

III. Analyse quantitative de films nanométriques « sandwiches »

Ce travail a été initié dans le cadre du projet ANR Galluminium (2008-2011) portant sur le brasage de l'aluminium par le gallium liquide. Il s'agissait de mettre au point une technique de microanalyse permettant, à partir d'une coupe polie, de déterminer « simplement » l'épaisseur des films intergranulaires de gallium qui se forment par « pénétration ». La mise au point a été réalisée sur des films sandwiches d'or d'épaisseur connue (23 nm) dans une matrice de nickel (Figure 33). La méthode consiste simplement à mesurer par EDS ou WDS la concentration apparente d'or en traversant le film. Nous avons montré que l'épaisseur massique du film μ (g.cm⁻²), et donc son épaisseur e , peuvent être déterminées avec une assez bonne précision par simple intégration mathématique du pic de concentration obtenu. Les valeurs d'épaisseurs mesurées sont indépendantes de la tension d'accélération : nous avons obtenu respectivement 25.6, 26.2 et 24.8 nm à 15, 20 et 25 kV. On peut noter que la largeur des pic présentés figure 33 ne corroborent pas l'idée, pourtant répandue, selon laquelle, en microanalyse électronique, la résolution latérale se dégrade quand on augmente la tension d'accélération.

La méthode a été abondamment utilisée dans le cadre du projet ANR Galluminium pour la mesure par EDS des épaisseurs de films intergranulaires de gallium dans l'aluminium. L'épaisseur de gallium minimale quantifiable par cette technique est de l'ordre de quelques nanomètres (suivant les conditions de mesure), moyennant d'utiliser un microscope à effet de champ. Cette limite pourrait encore être abaissée en utilisant un spectromètre WDS, plutôt qu'EDS.

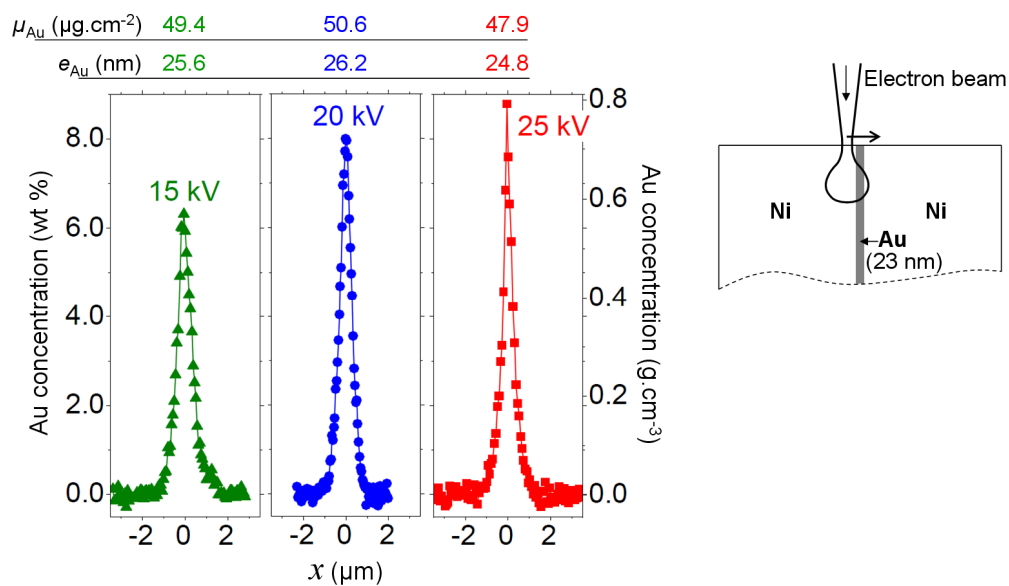


Figure 33 : Détermination par microanalyse EDS à trois tensions différentes de l'épaisseur d'un film sandwich de 23 nm d'or dans une matrice de nickel. Mesures réalisées dans un microscope Leo S440 (1993) à canon « tungstène ».

IV. Brasage de l'aluminium par le gallium

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet Galluminium, financé de 2008-2011 par le programme « Matériaux et procédés » de l'ANR. Il réunissait un laboratoire académique (LGMPA, université de Nantes) et deux partenaires industriels : Batscap (Quimper) et Liebherr Aerospace (Toulouse). L'essentiel de ce travail a été réalisé dans le cadre de la thèse d'Edouard Ferchaud, financée par le projet. L'objectif était la mise au point d'un nouveau procédé de brasage de l'aluminium par le gallium liquide. Le procédé de brasage conventionnel de l'aluminium, qui utilise des alliages Al-Si (série 4000) comme métaux d'apports, pose un certain nombre de problèmes, en particulier au plan industriel :

- Il nécessite le décapage des pièces à braser à l'aide de flux potentiellement toxiques et polluants,
- Il doit être réalisé sous vide secondaire ($\sim 10^{-6}$ mBar) pour éviter l'oxydation du métal en cours de brasage,
- La température doit être contrôlée très précisément (580-620°C) pour assurer la fusion du métal d'apport, sans fondre le métal de base.

Il s'agissait dans le projet Galluminium de développer un procédé fonctionnant à « basse » température ($< 500^{\circ}\text{C}$), sous air et sans flux décapant. Le choix du gallium (température de fusion de 29°C) comme métal d'apport peut paraître étonnant tant il fragilise l'aluminium de façon spectaculaire. Des études préalables avaient cependant montré la faisabilité du brasage au gallium sans fragilisation [112, 113].

Nous résumons ici les principaux résultats du projet Galluminium. L'un des points clé du brasage réside dans le procédé de dépôt : le gallium doit être déposé à l'état liquide, par un procédé induisant un frottement mécanique de la surface. Le procédé que nous avons retenu consiste à polir l'échantillon d'aluminium sur un feutre imbibé de gallium. En revanche, le dépôt de gallium par évaporation thermique, que nous avons également testé, ne permet pas d'obtenir la brasabilité.

L'aluminium revêtu de gallium « par polissage » a fait l'objet de caractérisations de surface poussées. Outre la spectroscopie Auger, nous avons largement mis à contribution dans ce projet les approches de microanalyse X sur films minces. Leur mise en œuvre simple et rapide ont été particulièrement utiles dans ce projet pour mesurer la quantité de gallium déposé et l'épaisseur d'oxyde résiduel sur des dizaines d'échantillons différents.

Nous avons montré que la technique de dépôt de gallium par polissage permet à la fois de polir la surface des échantillons (par dissolution chimique de l'aluminium dans le gallium liquide) et de décaper très efficacement la couche d'alumine initialement présente. De plus, on dépose en surface

une couche de gallium quasiment pur, qui protège l'aluminium d'une oxydation ultérieure au contact de l'air. Ces résultats permettent de comprendre toute l'importance du procédé de dépôt « par polissage » pour assurer le succès du brasage.

Comme l'on pouvait s'y attendre, l'opération de dépôt, qui dure quelques secondes, s'accompagne d'une pénétration intergranulaire du gallium sur environ 300 µm sous la surface. L'épaisseur typique des films intergranulaires de gallium est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

Les paramètres de brasage typiques mis en œuvre dans cette étude sont résumés dans le tableau 5. Le matériau utilisé est l'aluminium 1050. La figure 34 décrit l'évolution de la contrainte de rupture des joints brasés, évaluée à partir d'un essai mixte de traction-cisaillement, en fonction de l'épaisseur de gallium déposée avant brasage. Cette figure appelle plusieurs commentaires :

- La contrainte de rupture obtenue sans apport de gallium est proche de zéro.
- On obtient des contraintes de 20 à 30 MPa pour des épaisseurs de gallium très faibles (~100 nm).
- La courbe présente un maximum pour un dépôt de gallium d'environ 2 µm. Au-delà, on observe une baisse de la contrainte à rupture qui coïncide avec l'apparition de signes de fragilité intergranulaire, attribuables à un excès de gallium.

Tableau 5 : Paramètres de brasage typiques utilisés dans le cadre du projet Galluminium.

Géométrie	A clin
Atmosphère	Air
Température	de 200 à 500°C
Durée	de 2 à 30 minutes
Pression de brasage	~20 MPa
Surface brasée	10×10 mm ²
Epaisseur de gallium déposée	de ~50 nm à ~10 µm
Etat de surface avant dépôt de gallium	Brut de livraison Poli «1200» Poli «1 µm»

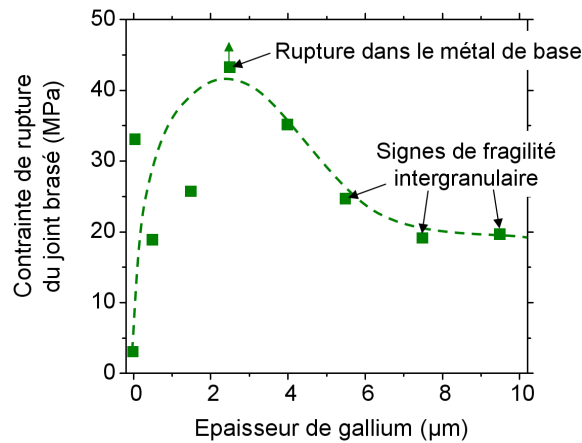


Figure 34 : Contrainte de rupture d'assemblages d'aluminium brasés avec différentes épaisseurs de gallium. Les paramètres de brasage sont les suivants : température de 500°C, durée de 30 minutes, préparation de surface par polissage de finition (suspension diamantée 1 μm). Pour les autres paramètres, se reporter au tableau 5.

L'observation transversale (Figure 35) d'un échantillon brasé pendant 30 minutes à 500°C met en évidence la formation d'un joint autogène : on n'observe pas de phase secondaire, contrairement aux joints brasés par les procédés classiques. Au cours du traitement thermique de brasage, le film de gallium déposé en surface, initialement liquide, se dissout dans l'aluminium et diffuse, à l'état solide, vers l'intérieur des pièces. Le même commentaire vaut aussi pour les films de gallium intergranulaires. La disparition du gallium liquide des joints de grains permet d'expliquer l'absence de fragilité après brasage (sauf pour des revêtements de gallium très épais, voir à ce sujet la figure 34). On observe cependant des porosités résiduelles dans l'interface brasée, ainsi que dans les joints de grains proches de l'interface, ce qui pourrait expliquer que la résistance du joint reste inférieure, même dans les cas les plus favorables, à la contrainte de rupture du métal de base (75 MPa).

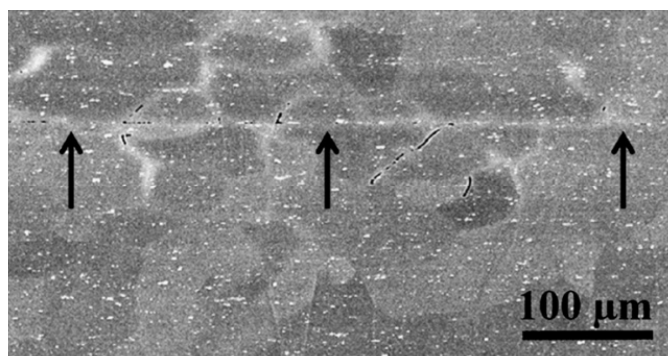


Figure 35 : Observation par microscopie électronique à balayage en contraste de composition d'un joint brasé à 500°C pendant 30 minutes. Les flèches indiquent la position du joint brasé. On observe des zones de diffusion du gallium à proximité du joint brasé et des joints de grains (les petites particules blanches visibles partout ne sont pas liées au brasage : elles correspondent à la phase intermétallique Al_3Fe , souvent présente dans l'aluminium 1050).

Le projet Galluminium a démontré la faisabilité du brasage de l'aluminium par le gallium. Les avantages espérés sont au rendez-vous : possibilité de braser à l'air, sans décapage préalable et à « basse » température. Le projet a permis en outre de comprendre l'importance du procédé de dépôt utilisé (nécessité d'un frottement de la surface). Enfin, nous avons confirmé la possibilité d'éviter la fragilité intergranulaire, en utilisant une quantité de gallium suffisamment faible, qui se dissoudra dans les pièces d'aluminium au cours du brasage. Cependant, les joints brasés présentent, malgré leur caractère autogène, une contrainte de rupture significativement inférieure à celle du métal de base, même dans les cas les plus favorables. De plus, contrairement aux procédés de brasage conventionnels, le procédé au gallium nécessite un contact quasi-parfait entre les deux pièces à braser. Cela limite les applications industrielles possibles à des pièces pouvant être brasées sans jeu, avec une pression élevée et une très bonne préparation de surface.

V. Etude des transformations structurales massives dans les métaux par diffraction de neutrons

Cette thématique est le résultat d'une collaboration avec Mark Telling (ISIS Neutron and Muon Source, Rutherford-Appleton Laboratory), que j'ai initiée en 2011 pendant mon CRCT à Oxford. Nous avons obtenu en 2012 quatre jours de faisceau de neutrons que nous avons consacrés à l'étude par diffraction des transformations structurales dans l'acier inoxydable martensitique 17-4PH. L'instrument utilisé (HRPD : High Resolution Pattern Diffraction) présente une très bonne résolution (de l'ordre de $\Delta d = 0.001 \text{ \AA}$) et permet le chauffage in-situ de l'échantillon étudié.

Ce travail a fait l'objet de deux articles. Le premier, à paraître dans *Materials Characterization*, porte sur la comparaison de deux méthodes indépendantes, la dilatométrie et la diffraction de neutrons, pour le suivi in-situ des transformations structurales massives. Nous avons montré qu'à partir d'environ 850°C, les masses volumiques de l'austénite et de la martensite deviennent si proches qu'il devient impossible, par dilatométrie, de détecter la fin de l'austénitisation (située à 950°C pour l'acier 17-4PH). Ce résultat, établi pour l'acier 17-4PH, est très certainement valable pour d'autres aciers, et remet en question la capacité de la dilatométrie à déterminer des températures de transformations structurales dans les aciers au-delà de 850°C.

Le deuxième article a été publié dans *Scripta Materialia*. Il porte sur le suivi in-situ de la densité de dislocations pendant la transformation martensitique, et au cours du recuit de la martensite. La densité de dislocations est calculée à partir des contraintes élastiques internes, mesurées grâce à l'élargissement des pics de diffraction. La figure 36 montre l'évolution de la densité de dislocations au cours de la transformation martensitique qui, dans l'acier 17-4PH, se produit au refroidissement en dessous de 130°C. L'augmentation est sensible dans les deux phases, mais significativement plus élevée dans la martensite. Nous avons montré par ailleurs que la densité de dislocations dans la martensite est divisée par un facteur dix au cours d'un revenu de quelques minutes à 600°C.

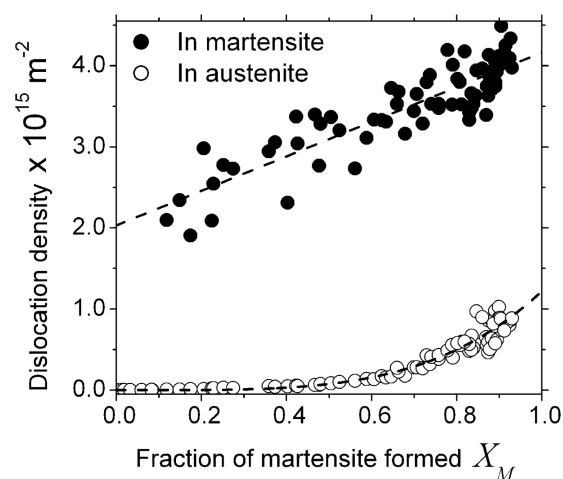


Figure 36 : Evolution de la densité de dislocations au cours de la transformation martensitique de l'acier inoxydable martensitique 17-4PH.

Nous poursuivons actuellement notre collaboration avec Mark Telling. Nous consacrerons en 2013 quatre jours de faisceau à l'étude cinétique de la recristallisation du nickel, par suivi in-situ de l'affinement des pics de diffraction au cours de recuits isothermes d'échantillons préalablement déformés.

Projet de recherche

Le projet de recherche que nous proposons porte sur la ségrégation interfaciale dans les métaux, dans la continuité des principales activités présentées dans ce mémoire. Pourquoi choisir la continuité ? Nous proposons ici quelques éléments de réponse à cette question.

Tout d'abord, la ségrégation interfaciale, en tant que thématique de recherche à part entière, est assez peu représentée en France, en Europe et dans le monde. Au plan international, nous estimons à seulement une vingtaine le nombre d'équipes ayant une activité de recherche expérimentale pérenne dans le domaine de la ségrégation interfaciale. Les implications industrielles de cette thématique, tout autant que son intérêt scientifique, nous semblent pourtant indéniables. De plus, nous souhaitons pérenniser dans notre laboratoire l'activité « ségrégation interfaciale », et continuer à faire fructifier l'expérience acquise depuis 25 ans. Cette activité a en effet été initiée à Nantes à la fin des années 80 par G. Saindrenan (retraité depuis 2004), puis portée par R. Le Gall. Ce dernier occupe depuis 2010 des fonctions administratives élevées (direction de l'Ecole polytechnique de l'université de Nantes) qui l'ont inévitablement éloigné du laboratoire, au moins momentanément. Enfin, nous voulons continuer à faire valoir notre point de vue face aux experts de la communauté internationale, dont certains, au cours des dernières années, se sont montrés particulièrement sévères à notre égard. A ce sujet, nous renvoyons le lecteur aux commentaires des rapporteurs consignés page 83. Nous avons organisé notre projet en trois parties.

Développement de mesures de ségrégation in-situ

Nous disposons maintenant de plusieurs techniques complémentaires de mesure de la ségrégation, interfaciale : spectroscopie Auger, WDS, SIMS. Telles que nous les avons utilisées ou développées jusqu'ici, elles fonctionnent toutes sur le principe de l'analyse post-mortem. Ainsi, les cinétiques de ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel présentées dans ce mémoire, mesurées dans différentes conditions de température et de déformation, ont-elles nécessité la préparation et l'analyse (par spectroscopie Auger ou WDS) d'une soixantaine d'échantillons différents, dont chacun représente plusieurs jours de travail.

L'approche in-situ que nous envisageons de développer consistera à mesurer la ségrégation superficielle par WDS au cours du chauffage et/ou de la déformation du matériau dans la chambre du MEB. A cet effet, nous avons fait l'acquisition d'une platine de traction chauffante qui permet d'atteindre une température d'environ 700°C et un effort de 5 kN, avec des vitesses de déformation de 10^{-5} à 10^{-2} s^{-1} . L'utilisation de la fonction chauffage, sans déformation, est aussi bien-sûr possible. Cette platine peut être installée à la demande dans la chambre du MEB Merlin, équipé du spectromètre WDS.

Les développements envisagés porteront principalement sur les points suivants :

- L'optimisation de la statistique de comptage : possibilité d'incliner l'échantillon pour améliorer la sensibilité, choix de la température (qui devra être suffisamment « basse » pour « avoir le temps » de suivre la ségrégation)...
- L'évaluation d'une éventuelle contamination de surface : ce point devra être soigneusement examiné car les mesures sont réalisées sous vide secondaire, et non pas sous ultra-vide.
- La possibilité de « nettoyer » la surface de l'échantillon grâce à un plasma d'oxygène, qui assurerait la même fonction que le bombardement ionique couramment utilisé en spectroscopie Auger. Le plasma sera obtenu grâce au dispositif « Evactron » déjà installé sur notre MEB. Cette fonction devrait permettre de supprimer la couche de ségrégation superficielle formée à l'issue d'un traitement thermique (ou thermomécanique). Cette possibilité de « nettoyage » des surfaces est particulièrement intéressante car elle permet d'enregistrer plusieurs cinétiques de ségrégation successives sur le même échantillon.

Ce développement, qui pourrait se faire idéalement dans le cadre d'un stage post-doctoral d'un an, nous permettra de disposer d'une technique très originale, permettant de suivre la ségrégation superficielle au cours de traitements thermomécaniques sur une large gamme de température et de vitesses de déformations.

Ségrégation hors d'équilibre

Le travail de thèse de Marion Allart, soutenu en 2012, a permis de faire ressortir les principales caractéristiques du phénomène de ségrégation intergranulaire en cours de déformation plastique à chaud dans le système Ni-S : effet accélérateur fulgurant de la déformation plastique, proportionnalité de la cinétique à la vitesse de déformation et très faible dépendance à la température. Cependant, ces résultats ont été établis dans des gammes de températures et de vitesses de déformations très limitées (450 - 550°C et $3 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Qu'en serait-il à plus basse température ? à vitesse plus élevée ? De plus, seul le système Ni-S a été étudié. Nos conclusions sont-elles transposables à d'autres systèmes ? Enfin, l'examen des mécanismes métallurgiques n'a pas permis de trancher définitivement sur le rôles respectifs des différents types de défauts (lacunes et dislocations).

Nous proposons donc de poursuivre notre travail, en mettant à profit la technique in-situ évoquée plus haut :

- Il s'agira de mesurer les cinétiques de ségrégation superficielle de façon systématique sur un large domaine de températures (300 - 700°C) et de vitesses de déformation (10^{-5} - 10^{-2} s^{-1}).

- L'étude inclura, en plus du système Ni-S, un système à soluté interstitiel (par exemple Fe-B). On espère pouvoir ainsi clarifier le rôle joué dans la diffusion du soluté par les lacunes en sursaturation.
- Les essais conventionnels de déformation à chaud pourront être complétés par des traitements thermomécaniques plus « complexes » (chauffage avec déformations interrompues, déformations à froid suivies de recuits, éventuellement à plusieurs températures...) de façon à essayer de découpler les différents mécanismes métallurgiques (création et mouvement des dislocations, création et élimination des lacunes, ségrégation du soluté).

Ce travail pourrait idéalement faire l'objet d'une thèse de doctorat.

Compétition ségrégation / piégeage en volume

Dans les alliages industriels, les éléments susceptibles de ségréger aux interfaces sont en général partiellement « piégés » en volume. Par exemple, l'ajout de manganèse dans les aciers permet de faire précipiter la phase MnS, conduisant à un piégeage très efficace du soufre. A notre connaissance, il n'existe pas actuellement de modèle cinétique permettant de prévoir l'évolution de la ségrégation interfaciale au cours d'un traitement thermique, lorsque le soluté est partiellement précipité dans le volume. La situation est en effet assez complexe puisque la concentration de soluté libre est susceptible d'évoluer pendant le traitement thermique, à la hausse ou à la baisse en fonction de la température et de l'état de précipitation initial. L'objectif du projet proposé ici est de développer un modèle permettant de traiter simultanément la ségrégation interfaciale et la précipitation en volume.

Le matériau « modèle » envisagé pour cette étude est le système Ni-S avec une concentration de soufre typique de 50 ppm, c'est-à-dire supérieure à la limite de solubilité (pour des températures inférieures à environ 800°C). Le diagramme binaire Ni-S permet de prévoir dans ce cas une précipitation partielle du soufre sous la forme Ni₃S₂. A notre connaissance, la précipitation de sulfures dans une matrice de nickel sursaturée en soufre n'a jamais fait l'objet d'étude cinétique. Il conviendra donc d'entreprendre cette étude, en se focalisant sur le soluté en solution, plutôt que sur les précipités eux-mêmes (comme on le fait habituellement dans les études de précipitation). On envisage deux pistes de travail :

- Suivre les cinétiques de précipitation / dissolution grâce au déplacement chimique des raies K du soufre, que l'on mesurera par spectroscopie WDS. Une étude récente sur le déplacement chimique des raies K du soufre dans différents composés montre en effet que ce suivi est peut-être faisable [114]. Si c'est le cas, nous aurions accès à une mesure simple

des cinétiques de piégeage-dépiégeage du soufre. On pourrait même envisager de réaliser ces mesures « in-situ », c'est-à-dire en réalisant le traitement thermique de précipitation / dissolution dans la chambre du MEB.

- Réaliser des études post-mortem grâce à des techniques d'analyse plus locale (NanoSIMS et/ou sonde atomique tomographique), qui permettront de distinguer (et de quantifier) le soufre en solution et le soufre précipité.

Il s'agira ensuite de développer un modèle de précipitation basé par exemple sur l'approche de Deschamps et Bréchet [115]. Les paramètres d'entrée du modèle seront ajustés en fonction des résultats expérimentaux obtenus par les techniques évoquées plus haut (évolution en fonction du temps de la concentration de soufre en solution solide). Le modèle de précipitation sera ensuite couplé à un modèle de ségrégation interfaciale, en adoptant la démarche suivante :

- On discrétise un demi-grain en N tranches. La tranche N°1 représente l'interface, siège de la ségrégation. La précipitation est traitée dans chaque tranche (sauf la première qui représente l'interface).
- Le soluté en solution solide est libre de diffuser d'une tranche à l'autre (loi de Fick). Le soluté précipité est supposé immobile.
- La ségrégation du soluté dans l'interface est le résultat d'un équilibre qui s'établit avec le soluté en solution dans la tranche N°2, conformément à l'approche de Darken - du Plessis, déjà évoquée dans ce mémoire.

Enfin, une part substantielle de ce travail portera sur l'étude expérimentale des cinétiques de ségrégation interfaciale. Nous nous intéresserons ici essentiellement à la ségrégation de surface de façon à pouvoir réaliser des mesures in-situ. Il s'agira donc de mesurer la ségrégation du soufre en surface (par WDS et/ou par spectroscopie Auger) au cours du traitement thermique de l'échantillon. Les cinétiques de ségrégation obtenues seront confrontées au modèle « couplé » (ségrégation / précipitation) évoqué précédemment, y compris pour des traitements thermiques « complexes » (recuits successifs à différentes températures, rampes montantes, rampes descendantes...).

Ce travail pourrait idéalement faire l'objet d'une thèse de doctorat.

Références bibliographiques

- 1 A. H. Cottrell et B. A. Bilby, « Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron », *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 62, n° 1, p. 49-62, 1949.
- 2 R. A. Mulford, C. J. McMahon, D. P. Pope, et H. C. Feng, « Temper embrittlement of Ni-Cr steels by phosphorus », *Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science)*, vol. 7A, n° 8, p. 1183-95, 1976.
- 3 S. Takayama, T. Ogura, Shin-Cheng Fu, et C. J. McMahon, « The calculation of transition temperature changes in steels due to temper embrittlement », *Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science)*, vol. 11A, n° 9, p. 1513-30, 1980.
- 4 F. Christien, R. Le Gall, et G. Saindrenan, « Synergetic effect of hardness and phosphorus grain-boundary segregation on the ductile-to-brittle transition temperature of 17-4 PH steel », *Metallurgical and Materials Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science)*, vol. 34A, n° 11, p. 2483-91, 2003.
- 5 C. T. Liu, C. L. White, et J. A. Horton, « Effect of boron on grain-boundaries in Ni3Al », *Acta Metallurgica*, vol. 33, n° 2, p. 213-29, 1985.
- 6 J. A. Pfaendtner, R. C. Muthiah, C. T. Liu, et C. J. McMahon, « Time-dependent interfacial failure in metallic alloys », in *DOE Panel on Time-Dependent Interfacial Decohesion, 24-27 June 1997, Switzerland*, 1999, vol. A260, p. 1-11.
- 7 R. Le Gall, G. Dazelle, O. Danylova, et S. Witzke, « Effect of Sulfur and Phosphorus on Ductility of As Cast Iron-Nickel-Chromium Alloys, Direct Observations on In-Situ Fractured Surface by AES and TEM », *Materials Science Forum*, vol. 426-432, p. 1041-1046, 2003.
- 8 M. Guttman et D. McLean, « Interfacial segregation », *W. C. Johnson and J. Mi. Blakely, eds.. ASM. Metals Park. OH*, p. 261-348, 1979.
- 9 J. du Plessis et G. N. van Wyk, « A model for surface segregation in multicomponent alloys—part I: Equilibrium segregation », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 49, n° 12, p. 1441-1450, 1988.
- 10 F. L. Williams et D. Nason, « Binary alloy surface compositions from bulk alloy thermodynamic data », *Surface Science*, vol. 45, n° 2, p. 377-408, 1974.
- 11 P. Wynblatt et R. C. Ku, « Surface energy and solute strain energy effects in surface segregation », *Surface Science*, vol. 65, n° 2, p. 511-531, 1977.
- 12 E. C. Viljoen, J. du Plessis, H. C. Swart, et G. N. van Wyk, « Sn bulk-to-surface diffusion in a Cu(111)(Sn) single crystal », *Surface Science*, vol. 342, n° 1-3, p. 1-10, 1995.
- 13 P. Lejcek, in *Grain Boundary Segregation in Metals*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.
- 14 J. Oudar, « Sulphur-metal interactions », *Materials Science and Engineering*, vol. 42, n° 0, p. 101-109, 1980.
- 15 A. Larere, M. Guttman, P. Dumoulin, et C. Roques-Carmes, « Auger electron spectroscopy study of the kinetics of intergranular and surface segregations in nickel during annealing », *Acta Metallurgica*, vol. 30, n° 3, p. 685-693, 1982.
- 16 D. McLean, *Grain boundaries in metals*. Clarendon Press, 1957.
- 17 A. B. Vladimirov, V. N. Kaigorodov, S. M. Klotzman, et I. S. Trakhtenberg, « Diffusion of sulphur in nickel », *Fizika Metallov i Metallovedenie*, vol. 39, n° 2, p. 319-23, 1975.
- 18 J. du Plessis et G. N. van Wyk, « A model for surface segregation in multicomponent alloys—part III: The kinetics of surface segregation in a binary alloy », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 50, n° 3, p. 237-245, 1989.
- 19 L. S. Darken, « Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems », *Transactions of the AIME*, vol. 175, p. 184-201, 1948.
- 20 F. Christien, P. Pouteau, R. Le Gall, G. Saindrenan, et Y. Jaslier, « Ségrégation du soufre à la surface d'un matériau multicouche. Rôle du platine dans l'écaillage des couches d'oxyde protectrices », *Le Journal de Physique IV*, vol. 10, n° PR4, p. Pr4-173-Pr4-178, 2000.
- 21 E. C. Viljoen et J. du Plessis, « Surface segregation measurements via the linear programmed heating method: Part B — Experiment and results », *Surface Science*, vol. 468, n° 1-3, p. 27-36, 2000.
- 22 F. Fournier Dit Chabert, F. Tancret, F. Christien, R. Le Gall, et J.-F. Castagné, « Finite element simulation of interfacial segregation in dilute alloys », *Journal of Materials Science*, vol. 42, n° 23, p. 9765-9774, 2007.
- 23 J. Wang, J. du Plessis, J. Terblans, et G. van Wyk, « Kinetics near the discontinuous surface transition in the Cu(Ag)(111) binary segregating system », *Surface Science*, vol. 423, n° 1, p. 12-18, 1999.

- 24 F. Tancrét, F. Fournier Dit Chabert, F. Christien, et R. Le Gall, « Finite element simulation of complex interfacial segregation phenomena in dilute alloys », *Journal of Materials Science*, vol. 44, n° 17, p. 4604-4612, 2009.
- 25 E. C. Viljoen, E. Taglauer, et J. du Plessis, « A novel method to determine the ion sputter coefficient of dilute segregating impurities », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 179, n° 4, p. 515-520, 2001.
- 26 G. Saindrenan, R. L. Gall, et F. Christien, *Endommagement interfacial des métaux: Ségrégation interfaciale et conséquences*. Ellipses, 2002.
- 27 V. Keast et D. Williams, « Grain boundary chemistry », *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 5, n° 1, p. 23-30, 2001.
- 28 D. Briggs et M. P. Seah, *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Wiley, 1990.
- 29 V. J. Keast, A. La Fontaine, et J. du Plessis, « Variability in the segregation of bismuth between grain boundaries in copper », *Acta Materialia*, vol. 55, n° 15, p. 5149-5155, 2007.
- 30 U. Alber, H. Müllejans, et M. Rühle, « Improved quantification of grain boundary segregation by EDS in a dedicated STEM », *Ultramicroscopy*, vol. 69, n° 2, p. 105-116, 1997.
- 31 S. Lozano-Perez, M. Schröder, T. Yamada, T. Terachi, C. A. English, et C. R. M. Grovenor, « Using NanoSIMS to map trace elements in stainless steels from nuclear reactors », *Applied Surface Science*, vol. 255, no 4, p. 1541-1543, 2008.
- 32 M. Kurban, U. Erb, et K. T. Aust, « A grain boundary characterization study of boron segregation and carbide precipitation in alloy 304 austenitic stainless steel », *Scripta Materialia*, vol. 54, n° 6, p. 1053-1058, 2006.
- 33 E. A. Marquis et J. M. Hyde, « Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours », *Materials Science Engineering Reports*, vol. 69, n° 4-5, p. 37-62, 2010.
- 34 D. Mangelinck, K. Hoummada, A. Portavoce, C. Perrin, R. Daineche, M. Descoins, D. J. Larson, et P. H. Clifton, « Three-dimensional composition mapping of NiSi phase distribution and Pt diffusion via grain boundaries in Ni₂Si », *Scripta Materialia*, vol. 62, n° 8, p. 568-571, 2010.
- 35 H. Fukushima et H. K. Birnbaum, « Surface and grain boundary segregation of deuterium in nickel », *Acta Metallurgica*, vol. 32, n° 6, p. 851-859, 1984.
- 36 J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*. Editions de Physique, 1985.
- 37 Y. Quéré, *Défauts ponctuels dans les métaux*. Masson et Cie, 1967.
- 38 F. Ferhat, D. Roptin, et G. Saindrenan, « Kinetic study of superficial segregation of sulfur in quenched nickel », *Scripta Metallurgica*, vol. 22, n° 2, p. 223-227, 1988.
- 39 T. Anthony, « Solute segregation in vacancy gradients generated by sintering and temperature changes », *Acta Metallurgica*, vol. 17, n° 5, p. 603-609, 1969.
- 40 R. Hanneman et T. Anthony, « Effects of non-equilibrium segregation on near-surface diffusion », *Acta Metallurgica*, vol. 17, n° 9, p. 1133-1140, 1969.
- 41 T. Anthony, « Ratio of Vacancy Jump Frequencies around and away from Copper Impurity Atoms in Aluminum », *Physical Review B*, vol. 2, n° 2, p. 264-270, 1970.
- 42 T. Anthony, « Segregation of Zinc to Vacancy Sinks in Aluminum », *Journal of Applied Physics*, vol. 41, n° 10, p. 3969-8, 1970.
- 43 K. Aust, R. Hanneman, P. Niessen, et J. Westbrook, « Solute induced hardening near grain boundaries in zone refined metals », *Acta Metallurgica*, vol. 16, n° 3, p. 291-302, 1968.
- 44 S. M. Bruemmer, M. D. Merz, et L. A. Charlot, « A method for evaluating radiation-induced grain boundary segregation using ion-irradiated microcrystalline stainless alloys », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 186, n° 1, p. 13-19, 1991.
- 45 T. S. Morgan, R. G. Faulkner, et E. Little, « Interfacial Segregation in Fast Reactor Irradiated 12% Chromium Martensitic Steel », in *Effects of Radiation on Materials: 15th International Symposium*, 1990, p. 633-644.
- 46 T. Ezawa, E. Wakai, et R. Oshima, « Radiation-induced segregation in model alloys », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 283-287, Part 1, n° 0, p. 244-248, 2000.
- 47 A. Etienne, B. Radiguet, N. J. Cunningham, G. R. Odette, et P. Pareige, « Atomic scale investigation of radiation-induced segregation in austenitic stainless steels », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 406, n° 2, p. 244-250, 2010.

- 48 E. A. Marquis, R. Hu, et T. Rousseau, « A systematic approach for the study of radiation-induced segregation/depletion at grain boundaries in steels », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 413, n° 1, p. 1-4, 2011.
- 49 M. Nastar et F. Soisson, « 1.18 - Radiation-Induced Segregation », in in *Comprehensive Nuclear Materials*, Oxford: Elsevier, 2012, p. 471-496.
- 50 R. E. Howard et A. B. Lidiard, « Matter transport in solids », *Reports on Progress in Physics*, vol. 27, n° 1, p. 161-240, 1964.
- 51 A. Barbu, « Expressions microscopiques des flux de solute et d'interstitiels dans des gradients de concentration de solute et d'interstitiels pour un cristal de structure c.f.c. », *Acta Metallurgica*, vol. 28, n° 4, p. 499-506, 1980.
- 52 Y. Okamura et A. R. Allnatt, « Calculations of phenomenological coefficients for matter transport by the matrix method of random walk theory », *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 16, n° 10, p. 1841-1862, 1983.
- 53 A. Barbu et A. B. Lidiard, « Solute segregation in dilute bcc alloys under irradiation », *Philosophical Magazine A (Physics of Condensed Matter: Structure, Defects and Mechanical Properties)*, vol. 74, n° 3, p. 709-22, 1996.
- 54 M. Nastar, « Segregation at grain boundaries: from equilibrium to irradiation induced steady states », *Philosophical Magazine*, vol. 85, n° 4-7, p. 641-647, 2005.
- 55 J. W. Cahn, « The impurity-drag effect in grain boundary motion », *Acta Metallurgica*, vol. 10, n° 9, p. 789-798, 1962.
- 56 K. Lücke et H. Stüwe, « On the theory of impurity controlled grain boundary motion », *Acta Metallurgica*, vol. 19, n° 10, p. 1087-1099, 1971.
- 57 R. Le Gall, G. Saindrenan, et D. Roptin, « Non-equilibrium surface segregation of sulfur during recrystallization of nickel », *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 26, n° 8, p. 1291-1296, 1992.
- 58 I. Kaur, W. Gust, et L. Kozma, « Handbook of Grain Boundary and Interphase Boundary Diffusion Data », *Ziegler, Stuttgart*, 1989.
- 59 L. G. Harrison, « Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57, n° 0, p. 1191-1199, 1961.
- 60 J. C. M. Hwang et R. W. Balluffi, « Measurement of grain-boundary diffusion at low temperatures by the surface accumulation method. I. Method and analysis », *Journal of Applied Physics*, vol. 50, n° 3, p. 1339-1348, 1979.
- 61 Z. Erdélyi, C. Girardeaux, G. A. Langer, L. Daróczy, A. Rolland, et D. L. Beke, « Determination of grain-boundary diffusion coefficients by Auger electron spectroscopy », *Applied Surface Science*, vol. 162-163, n° 0, p. 213-218, 2000.
- 62 H. H. Johann, « Die Erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit Hilfe von Konkavkristallen », *Zeitschrift für Physik*, vol. 69, no 3-4, p. 185-206, 1931.
- 63 T. Johansson, « Über ein neuartiges, genau fokussierendes Röntgenspektrometer », *Zeitschrift für Physik*, vol. 82, no 7-8, p. 507-528, 1933.
- 64 R. Castaing, « Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique », Thèse de doctorat, Université de Paris, France, 1951.
- 65 J. Philibert et R. Tixier, « Electron penetration and the atomic number correction in electron probe microanalysis », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 1, n° 6, p. 685-694, 1968.
- 66 R. H. Packwood et J. D. Brown, « A Gaussian expression to describe $\Phi(\rho z)$ curves for quantitative electron probe microanalysis », *X-Ray Spectrometry*, vol. 10, n° 3, p. 138-146, 1981.
- 67 J.-L. Pouchou et F. Pichoir, « Basic expressions of PAP computation for quantitative EPMA », in *Proceedings of ICXOM 11*, Ontario, 1987, p. 249-253.
- 68 J.-L. Pouchou, F. Pichoir, et D. Boivin, « XPP procedure applied to quantitative EDS X-ray analysis in the SEM », in *Proceedings of the 25th Annual Conference of Microbeam Analysis Society*, Seattle, 1990, p. 120-126.
- 69 A. Crisci et J. Ruste, « Les aspects technologiques de la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS) », in *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, F. Brisset, EDP Sciences, 2008, p. 369-402.
- 70 M. Ancey, F. Bastenaire, et R. Tixier, « Statistical Control and Optimization of X-Ray Intensity Measurements », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 10, n° 6, p. 817-830, 1977.
- 71 P.-F. Staub, « IntriX: a numerical model for electron probe analysis at high depth resolution. Part I—

-
- Theoretical description », *X-Ray Spectrometry*, vol. 27, n° 1, p. 43-57, 1998.
- 72 X. Llovet et C. Merlet, « Electron Probe Microanalysis of Thin Films and Multilayers Using the Computer Program XFILM », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 16, n° 1, p. 21-32, 2010.
- 73 J. Pouchou, « X-Ray-Microanalysis of Stratified Specimens », *Analytica Chimica Acta*, vol. 283, n° 1, p. 81-97, 1993.
- 74 J. Pouchou et F. Pichoir, « Analysis of Stratified Samples Using Electronic Microprobes », *Journal De Physique*, vol. 45, n° NC-2, p. 47-50, 1984.
- 75 J. J. Pouchou et F. Pichoir, « A New Model for Quantitative X-Ray-Microanalysis .2. Application to in-Depth Analysis of Heterogeneous Samples », *La Recherche Aéronautique*, n° 5, p. 349-367, 1984.
- 76 J. J. Pouchou et F. Pichoir, « Surface-Film X-Ray-Microanalysis », *Scanning*, vol. 12, no 4, p. 212-224, 1990.
- 77 J. L. Pouchou, « X-ray microanalysis of thin surface films and coatings », *Mikrochimica Acta*, vol. 138, n° 3-4, p. 133-152, 2002.
- 78 J. C. Vickerman, « Secondary ion mass spectrometry-basic concepts, instrumental aspects, applications and trends. A. BENNINGHOVEN, F. G. RUDENAUER and H. W. WERNER, Wiley, New York, 1987, 1277 pages », *Surface and Interface Analysis*, vol. 10, n° 8, p. 435, 1987.
- 79 R. F. K. Herzog et F. P. Viehböck, « Ion Source for Mass Spectrography », *Physical Review*, vol. 76, n° 6, p. 855-856, 1949.
- 80 R. E. Honig, « Sputtering of Surfaces by Positive Ion Beams of Low Energy », *Journal of Applied Physics*, vol. 29, n° 3, p. 549-555, 1958.
- 81 H. Liebl, « Ion Microprobe Mass Analyzer », *Journal of Applied Physics*, vol. 38, n° 13, p. 5277-5283, 1967.
- 82 R. Castaing et G. Slodzian, « Optique corpusculaire—premiers essais de microanalyse par émission ionique secondaire », *Journal de Microscopie*, vol. 1, p. 395-399, 1962.
- 83 G. Slodzian, « Etude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire », *Annales de Physique*, vol. 9, n° 9-1, p. 591-&, 1964.
- 84 G. Morrison et G. Slodzian, « Ion Microscopy », *Analytical Chemistry*, vol. 47, n° 11, p. A932-&, 1975.
- 85 G. Slodzian, « Basic Aspects in Ion Imaging with Secondary Ions », *Scanning Microscopy*, p. 1-12, 1987.
- 86 G. Slodzian, B. Daigne, F. Girard, F. Boust, et F. Hillion, « Parallel Mapping of Several Elements or Isotopes by Scanning with a Submicron Ion Probe - 1st Results », *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 311, n° 1, p. 57-64, 1990.
- 87 G. Slodzian, « Secondary Ion Microscopy and Spectrometry. Explorer's notes over a half-century journey. », 21st Annual Workshop on SIMS, San Antonio, USA, 12-2008.
- 88 P. A. W. Van Der Heide, « The caesium enhancement effect observed during SIMS ultra shallow depth profile analysis of SiO₂ on Si », *Applied surface science*, vol. 157, n° 3, p. 191-198.
- 89 G. Slodzian, B. Daigne, F. Girard, F. Boust, et F. Hillion, « Scanning secondary ion analytical microscopy with parallel detection », *Biology of the Cell*, vol. 74, p. 43-50, 1992.
- 90 F. Christien, Y. Borjon-Piron, R. Le Gall, et S. SAILLET, « Quantifying the effect of fracture surface topography on the scattering of grain boundary segregation measurement by Auger electron spectroscopy », *Materials Characterization*, vol. 61, n° 1, p. 73-84, 2010.
- 91 L. Karlsson, H. Nordén, et H. Odelius, « Overview no. 63 Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—I. Large scale segregation behaviour », *Acta Metallurgica*, vol. 36, n° 1, p. 1-12, 1988.
- 92 K. L. Gavrilov, S. J. Bennison, K. R. Mikeska, et R. Levi-Setti, « Grain boundary chemistry of alumina by high-resolution imaging SIMS », *Acta Materialia*, vol. 47, n° 15-16, p. 4031-4039, 1999.
- 93 K N. S. McIntyre, C. M. Huctwith, K. F. Taylor, E. Keating, N. O. Petersen, et A. M. Brennenstuhl, « Uses of SIMS three dimensional imaging to understand the relationships between grain boundary chemistry, orientation and intergranular degradation », *Surface and Interface Analysis*, vol. 33, n° 5, p. 447-452, 2002.
- 94 C. Dark, M. R. Kilburn, G. Hammerl, C. Schneider, J. Mannhart, et C. R. M. Grovenor, « NanoSIMS analysis of Ca doping at a grain boundary in a superconducting YBCO Ca-123/123 bicrystal », in *7th European Conference on Applied Superconductivity*, vol. 43, H. W. Weber et F. M. Sauerzopf, Éd. Bristol: Iop Publishing Ltd, 2006, p. 272-276.
- 95 S. Lozano-Perez, M. Schröder, T. Yamada, T. Terachi, C. A. English, et C. R. M. Grovenor, « Using NanoSIMS to map trace elements in stainless steels from nuclear reactors », *Applied Surface Science*, vol. 255, no 4, p. 1541-1543, 2008.

- 96 N. Valle, J. Drillet, A. Pic, et H.-N. Migeon, « Nano-SIMS investigation of boron distribution in steels », *Surface and Interface Analysis*, vol. 43, n° 1-2, p. 573-575, 2011.
- 97 S. V. Divinski, G. Reglitz, H. Rösner, Y. Estrin, et G. Wilde, « Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing », *Acta Materialia*, vol. 59, n° 5, p. 1974-1985, 2011.
- 98 C. Keller, E. Hug, R. Retoux, et X. Feaugas, « TEM study of dislocation patterns in near-surface and core regions of deformed nickel polycrystals with few grains across the cross section », *Mechanics of Materials*, vol. 42, n° 1, p. 44-54, 2010.
- 99 L. G. Harrison, « Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57, n° 0, p. 1191-1199, 1961.
- 100 R. Le Gall, E. Quérard, G. Saindrenan, H. Mourtou, et D. Roptin, « Diffusion of sulfur from the grain boundaries to the surface in polycrystalline nickel », *Scripta Materialia*, vol. 35, n° 10, p. 1175-1181, 1996.
- 101 G. J. Taylor, « Plastic strain in metals », *J. Inst. Met.*, p. 307-324, 1938.
- 102 G. Saada, « Interaction de dislocations, Ecrouissage et production de défauts ponctuels dans les métaux CFC », *Acta Metallurgica*, vol. 9, n° 2, p. 166-168, 1961.
- 103 H. Mecking et Y. Estrin, « The Effect of Vacancy Generation on Plastic-Deformation », *Scripta Metallurgica*, vol. 14, n° 7, p. 815-819, 1980.
- 104 M. Militzer, W. Sun, et J. Jonas, « Modeling the Effect of Deformation-Induced Vacancies on Segregation and Precipitation », *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, n° 1, p. 133-141, 1994.
- 105 J. E. Bailey, « The dislocation density, flow stress and stored energy in deformed polycrystalline copper », *Philosophical Magazine*, vol. 8, n° 86, p. 223-236, 1963.
- 106 A. S. Argon, « Internal stresses arising from the interaction of mobile dislocations », *Scripta Metallurgica*, vol. 4, n° 12, p. 1001-1004, 1970.
- 107 W. Wycisk et M. Feller-Kniepmeier, « Quenching experiments in high purity Ni », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 69-70, p. 616-619, 1978.
- 108 K. Hirano, R. P. Agarwala, B. L. Averbach, et M. Cohen, « Diffusion in Cobalt-Nickel Alloys », *Journal of Applied Physics*, vol. 33, n° 10, p. 3049-3054, 1962.
- 109 A. Rogerson et R. Zee, « High Fluence Irradiation Growth in Single-Crystal Zirconium at 553-K », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 151, n° 1, p. 81-83, 1987.
- 110 G. Carpenter, R. Murgatroyd, A. Rogerson, et J. Watters, « Irradiation Growth of Zirconium Single-Crystals », *J. Nucl. Mater.*, vol. 101, n° 1-2, p. 28-37, 1981.
- 111 A. M. J. H. van Dal, M. C. L. P. Pleumeekers, A. A. Kodentsov, et F. J. J. van Loo, « Intrinsic diffusion and Kirkendall effect in Ni-Pd and Fe-Pd solid solutions », *Acta Materialia*, vol. 48, n° 2, p. 385-396, 2000.
- 112 A. A. Shirzadi et G. Saindrenan, « New method for flux free diffusion brazing of aluminium alloys using liquid gallium (UK patent application 0128623.6) », *Science and technology of welding and joining*, vol. 8, no 2, p. 149-153.
- 113 A. A. Shirzadi, G. Saindrenan, et E. R. Wallach, « Flux-Free Diffusion Brazing of Aluminium-Based Materials Using Gallium (Patent Application: UK 0128623.6) », *Materials Science Forum*, vol. 396-402, p. 1579-1584, 2002.
- 114 P. D. Perez, A. C. Carreras, et J. C. Trincavelli, « Structure of the sulfur K x-ray emission spectrum: influence of the oxidation state », *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 45, n° 2, 2012.
- 115 A. Deschamps et Y. Brechet, « Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy - II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress », *Acta Materialia*, vol. 47, n° 1, p. 293-305, 1998.